

Desk Study Zero Liquid Discharge

Bachelor-Thesis

Andreas Fischer | Matrikelnummer: 1659793

Umweltingenieurwissenschaften

Eingereicht am: 27.01.2014

Gutachter: Prof. Dipl.-Ing. Dr. nat. techn. W. Urban

Betreuer: Dipl.-Ing. M. Brenda

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	I
Tabellenverzeichnis	III
Abkürzungsverzeichniss	IV
Mathematische und physikalische Größen	V
Motivation	1
1. Grundlagen	3
1.1. Wärme	3
1.2. Wärmeübertragung	4
1.2.1. Wärmeleitung	5
1.2.2. Konvektion	6
1.2.3. Wärmedurchgang	7
1.2.4. Wärmestrahlung	7
1.3. Osmose und osmotischer Druck	9
1.4. Eutektikum	10
1.4.1. Eutektischer Punkt	11
1.5. Siedepunkt	12
1.6. Gefrierpunkt	13
1.7. Luftfeuchtigkeit	13
1.8. Löslichkeit von Salzen	14
2. Meerwasserentsalzung	16
2.1. Thermische Entsalzungstechnologien	16
2.1.1. Destillation	16
2.1.2. Feuchtluftdestillation	17
2.1.3. Multi Stage Flash Evaporation	17
2.1.4. Multi Effect Distillation	18
2.1.5. Vapour Compression	19
2.1.6. Gefrierverfahren	19
2.1.7. Membrandestillation	20
2.2. Membranbasierte Entsalzungstechnologien	21
2.2.1. Umkehrosmose	21
2.2.2. Elektrodialyse	24
2.3. Kenngrößen	25
3. Zero Liquid Discharge	28
3.1. Aufbau	29
3.1.1. Verdampfer	29
3.1.2. Kristallisator	30
3.2. Hersteller	35
4. Rohstoffrückgewinnung	48
5. Anlagenvergleich	52
6. Fazit	60

7. Anhang

ENCON ZLD-Prozessschema	A
GEA: Typische Anlagengrößen	B
AquaSel Prozesskombinationen	C
HERO™ Module	D
Schematischer Aufbau der ZLD-Anlage mit Carocell™ Panelen	E
Wetterdaten	F
Wasserbilanz	G
HybridICE™-Anlage	H
Meerwasserzusammensetzung	J
Potentiell rückgewinnbare Salze aus Solen	K
Marktpreise der Salze	L
Anschaffungs- und Betriebskosten einer klassischen ZLD-Anlage	M
Kostenvergleich der Prozessoptionen	N
EFC Salzproduktion und Energieverbrauch	O
Dreistufige Verdampfungskristallisation	P
Anschaffungskosten EFC	Q
Anschaffungskosten Verdampfungskristallisation	R
VACUDEST – Vergleich zur Abwasserentsorgung	S
Wind Aided Intesified eVaporation	U
 Literaturverzeichnis	 i

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Wärmeübertragungsmechanismen	5
Abbildung 2: Wärmeleitung durch eine Wand	5
Abbildung 3: Wärmedurchgang von einem Fluid 1 durch eine Wand auf das Fluid 2	7
Abbildung 4: Energiebilanz der Wärmestrahlung (schematisch)	8
Abbildung 5: Osmose und osmotischer Druck	9
Abbildung 6: Einfaches Phasendiagramm eines binären Systems	11
Abbildung 7: Absolute Luftfeuchtigkeit in Abhängigkeit der Temperatur	13
Abbildung 8: Funktionsprinzip der einfachen Solardestille	16
Abbildung 9: Feuchtluftdestillationsanlage (schematisch)	17
Abbildung 10: MSF Prozessablauf (schematisch)	18
Abbildung 11: MED Prozessablauf (schematisch)	18
Abbildung 12: Phasendiagramm Salzwasser	19
Abbildung 13: Umkehrosmose	22
Abbildung 14: Belagbildung auf einer Membran ohne und mit Antiscalant	23
Abbildung 15: Elektrodialyseprozesses (schematisch)	25
Abbildung 16: Fallfilmverdampfer	29
Abbildung 17: Steigrohrverdampfer	30
Abbildung 18: Zwangsumlaufkristallisator	31
Abbildung 19: Seeded Slurry Prozess	32
Abbildung 20: Zusammenhang zwischen der Löslichkeit einer reinen Calciumchloridlösung und der Siedetemperatur bei 1013hPa	33
Abbildung 21: CoLD-Prozess	34
Abbildung 22: GE ZLD-Anlage in Florida	36
Abbildung 23: AquaSel	37
Abbildung 24: Löslichkeit von SiO_2 in Abhängigkeit des pH-Werts	38
Abbildung 25: HERO TM -System Größen	39
Abbildung 26: F Cubed Pilotanlage (schematisch)	41
Abbildung 27: Wirkungsgrade und Destillatproduktion am ersten Testtag	42
Abbildung 28: Einsatzparameter des SaltMakers	43
Abbildung 29: SaltMaker Prozessablauf (schematisch)	43
Abbildung 30: SaltMaker Pilotanlage (schematisch)	44
Abbildung 31: Effizienz des SaltMakers	45
Abbildung 32: Prozessablauf der TerraSaline (schematisch)	45
Abbildung 33: HybridICE TM Prozessablauf (schematisch)	46
Abbildung 34: Trennvorgang des Wassers von den chemischen Bestandteilen (schematisch)	47
Abbildung 35: Schematische Darstellung des	47
Abbildung 36: Einkonzentrierung gelöster Stoffe	49
Abbildung 37: Löslichkeit von Kaliumchlorid und Natriumchlorid in Wasser	49
Abbildung 38: Sal-Proc TM -Prozess (schematisch) (1)	50

<i>Abbildung 39: Sal-ProcTM-Prozess (schematisch) (2)</i>	50
<i>Abbildung 40: EFC-Prozess (schematisch)</i>	51
<i>Abbildung 41: Tageskosten der Gefrierkristallisation und der Verdampfungskristallisation</i>	55
<i>Abbildung 42: Anschaffungskosten der Gefrierkristallisation und der Verdampfungskristallisation</i>	55

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Wärmeleitfähigkeiten ausgewählter Stoffe</i>	6
<i>Tabelle 2: q-Werte einiger Verbindungen</i>	10
<i>Tabelle 3: Siedepunkte und Verdampfungswärmen ausgewählter Stoffe</i>	12
<i>Tabelle 4: Löslichkeiten ausgewählter Stoffe</i>	15
<i>Tabelle 5: Leitfähigkeit von Wasser</i>	26
<i>Tabelle 6: Vor- und Nachteile der Verdampfungskristallisation</i>	52
<i>Tabelle 7: Vor- und Nachteile des HERO™-Systems</i>	53
<i>Tabelle 8: Zusammensetzung der Solen</i>	54
<i>Tabelle 9: Vor- und Nachteile der Gefrierkristallisation</i>	56
<i>Tabelle 10: Vor- und Nachteile der TerraSaline</i>	56
<i>Tabelle 11: Vor- und Nachteile des SaltMaker</i>	57
<i>Tabelle 12: Anlagenhersteller</i>	58

Abkürzungsverzeichnis

AbwasserVwV	Abwasserverwaltungsvorschrift
AbwV	Abwasserverordnung
AGMD	Air-Gap Membrandistillation
CF	Konzentrationsfaktor
DCMD	Direct-Contact Membrandistillation
DyVaR	Dynamic Vapor Recovery
ED	Elektrodialyse
EDR	Electrodialysis-Reversal
EFC	Eutectic Freeze Crystallization
FCC	Forced Circulation Crystallizer
GOR	Gain Output Ratio
gpm	Gallonen pro Minute
HDH	Feuchtluftdestillation
HDPE	High Density Polyethylen
HERO™	High Recovery Reverse Osmosis
KrWG	Kreislaufwirtschaftsgesetz
MD	Membrandestillation
MED	Multi Effect Distillation
MSF	Multi Stage Flash Evaporation
MVC	Mechanical Vapour Compression
PP	Polypropylen
PR	Performance Ratio
PVC	Polyvinylchlorid
RO	Reverse Osmosis
RR	Recovery Ratio
SEC	spezifischer Energiebedarf
SWGMD	Sweeping Gas Membrandistillation
TDS	Total Dissolved Solids
TVC	Thermal Vapour Compression
VC	Vapour Compression
VMD	Vacuum Membrandistillation
WHG	Wasserhaushaltsgesetz
WAIV	Wind Aided Intensified eVaporation
ZLD	Zero Liquid Discharge

Mathematische und physikalische Größen

A	Fläche
\dot{A}	vom Körper absorbierte Strahlung
C	Wärmekapazität
c	spezifische Wärmekapazität
C_m	molare Wärmekapazität
c_x	molare Konzentration
E	ebullioskopische Konstante
dU	Änderung der inneren Energie
\dot{E}	vom Körper emittierte Strahlung
Gew. %	Gewichtsprozent
gpm	Gallonen pro Minute
i	Van't Hoff-Faktor
J	Joule
K	Kelvin
k	Wärmedurchgangskoeffizient
K_K	kryoskopische Konstante
K_L	Löslichkeitsprodukt
M_r	relativen Molekülmasse
m	Masse
$m_{\text{Destillat}}$	Masse des Destillat
m_F	Masse des Lösungsmittels
$m_{\text{Heizdampf}}$	Masse des Heizdampfes
$m_{\text{Rohwasser}}$	Masse des Rohwassers
m_{Salz}	Masse des Salzes
m_{Wasser}	Masse des Wassers
P_{Input}	zugeführte Energie
p	Druck
p_D	Partialdruck des Wasserdampfs
ppm	Parts per million
p_s	Sättigungsdampfdruck des Wassers
Q	Wärme
Q_{zu}	zugeführte Wärmemenge
\dot{Q}	vom Körper aufgenommener oder abgegebener Wärmestrom
\dot{Q}_{max}	maximaler Wärmestrom
q_i	stöchiometrischer Koeffizient der Dissoziation

\dot{q}	Wärmestromdichte
R	allgemeine Gaskonstante
S	Salinität
T	Temperatur
T_e	eutektische Temperatur
t	Zeit
U	innere Energie
V	Volumen
W	Arbeit
Wh	Wattstunde
x_S	Konzentration der Sole
x_R	Konzentration des Rohwassers
Δ	Differenz
ΔH_L	Lösungswärme
Δh_v	spezifische Verdampfungswärme
Φ	osmotischer Koeffizient
Π	osmotischer Druck
$\beta(T)$	Massenkonzentration
δQ	Wärmezufuhr
δW	verrichteten Arbeit
ε	Emissionsfaktor
φ	relative Luftfeuchtigkeit
κ	elektrische Leitfähigkeit
κ_o	Standardleitfähigkeit
λ	Wärmeleitfähigkeit
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante
ν	Teilchenmenge
<	kleiner als
\leq	kleiner gleich
°	Neigung im Gradmaß
°C	Temperatur in Grad Celsius

Motivation


Wasser ist die Grundlage jeden Lebens auf unserem Planeten. Das Lebensmittel Wasser ist eine für Menschen, Tiere und Pflanzen nicht zu ersetzende Ressource und ist ökologisch sowie ökonomisch von herausragender Bedeutung. Ob im Alltag der Menschen oder in der Wirtschaft: Wasser spielt eine entscheidende Rolle.

Seit Mitte des 20. Jahrhunderts hat sich der weltweite Wasserverbrauch mehr als verdreifacht. Davon betroffen sind aber nicht nur die Entwicklungs- und Schwellenländer, sondern auch die Industriestaaten, deren Wasserverbrauch mancherorts die natürlichen Wasservorräte übersteigt. Einem Bericht der UN zufolge leiden nach wie vor rund eine Milliarde Menschen an Wassermangel (UNESCO, 2012). Das bedeutet, dass je Einwohner und Jahr weniger als 1.000m³ Wasser zur Verfügung stehen.

Dem prognostizierten Bevölkerungswachstum der UN zufolge werden 2050 etwa 9,6 Milliarden Menschen auf der Erde leben. Ausgehend von den heutigen Berechnungen könnten es bis 2100 sogar 10,9 Milliarden Menschen sein (STIFTUNG WELTBEVÖLKERUNG, 2013), (UN, 2013). Dadurch wird sich die Wasserknappheit noch weiter verschärfen. Bei der Eröffnungsrede zum Wassergipfel 2013 in Budapest erklärte der UN-Generalsekretär Ban Ki-moon, dass bis 2030 etwa 50% der Weltbevölkerung unter Wassermangel leiden könnten. Der Wasserbedarf würde das Angebot um 40% übersteigen. Neben dem Bevölkerungswachstum sind die Verstädterung, das Konsumverhalten, der steigende Lebensstandard, die landwirtschaftliche und die industrielle Entwicklung als Gründe für den zunehmenden Wassermangel zu nennen. Bedingt durch das Bevölkerungswachstum steigen der Nahrungsmittelbedarf und der Trinkwasserbedarf unaufhörlich. Aus diesen Gründen ist der bewusste Umgang mit der kostbaren Ressource Wasser von zentraler Bedeutung.

1964 wurde die erste Meerwasserentsalzungsanlage in Europa (Lanzarote, Kanarische Inseln) in Betrieb genommen (ASANA-GMBH). Es war eine der ersten Anlagen weltweit, die zur Versorgung der Zivilbevölkerung eingesetzt wurde. Im Jahr 2011 waren weltweit etwa 16.000 Wasserentsalzungsanlagen in 150 verschiedenen Ländern in Betrieb um täglich 66,5 Millionen Kubikmeter entsalztes Wasser bereitzustellen (IDA). Vor allem Länder in semiariden und ariden Gebieten setzen bei der Sicherung ihrer Trinkwasserbereitstellung zunehmend auf Wasserentsalzungsanlagen. Doch auch Länder wie Spanien und Portugal sehen sich in den heißen Sommermonaten mit dem Problem der Wasserknappheit konfrontiert. Sogar in England kommen Wasserentsalzungsanlagen zum Einsatz um die Trinkwasserversorgung sicherzustellen. So wird beispielsweise Wasser in der Themsemündung bei Ebbe entnommen und mittels einer Umkehrosmoseanlage entsalzt. Diese Anlage versorgt bis zu 1,4 Millionen Menschen mit Trinkwasser (THE TELEGRAPH). Weltweit waren im Jahr 2011 rund 300 Millionen Menschen auf das Wasser aus Entsalzungsanlagen angewiesen (IDA). Doch ein Problem, das sich bislang bei allen Methoden der Wasserentsalzung ergab, ist die Entsorgung der anfallenden konzentrierten Sole. Häufig wurde sie unbehandelt zurück in das Meer oder den Fluss geleitet aus dem das Rohwasser entnommen wurde oder über Tiefbrunnen in geologische Schichten entlassen, in denen sich kein Trinkwasser befindet. Die Umweltfolgen durch das Einleiten der entstandenen Sole sind oft nicht vorhersehbar. Der Einfluss auf die bestehenden Ökosysteme ist enorm und durch das mittels Tiefbrunnen in tiefe Gesteinsschichten entlassene Wasser besteht die Gefahr der Verunreinigung des vorhandenen Grundwassers.

In Deutschland wird das Einleiten von Wasser in ein Gewässer gesetzlich geregelt, da es rechtlich die Benutzung eines Gewässers darstellt. Laut §8 des Wasserhaushaltsgesetzes (WHG) bedarf die Benutzung eines Gewässers der Erlaubnis oder der Bewilligung durch die zuständige Wasserbehörde. Liegt eine solche Einleiterlaubnis nicht vor, so ist das Einleiten von Abwässern jeglicher Art verboten. Die Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwässern ist in §57 WHG geregelt. Demnach wird eine Erlaubnis nur dann erteilt, wenn die Schädlichkeit und die Menge des einzuleitenden Abwassers durch passende Verfahren so gering gehalten wird wie es nach dem Stand der Technik möglich ist (WHG).



Außerdem wird durch das Abwasserabgabengesetz (AbwAG) die Höhe der zu zahlenden Abgaben für die Abwassereinleitung in ein Gewässer geregelt. Die Höhe der Abgaben richtet sich hierbei nach der Schädlichkeit der Abwässer und soll einen Anreiz schaffen die Abwassermengen zu vermindern oder sogar zu vermeiden (ABWAG). Für gewerbliche und industrielle Betriebe sind diese gesetzlichen Vorgaben mit hohem finanziellen Aufwand verbunden. Die Verschärfung der Gesetzeslage und die Fokussierung von Umweltbelangen, nicht nur in Deutschland, hat dafür gesorgt, dass vor allem in der Industrie, in der große Mengen an Abwasser anfallen und somit immense Mehrkosten entstehen, nach Lösungen der Abwasserbehandlung und der Vermeidung von Abwasser gesucht wird. Eine Möglichkeit der Reduzierung des Frischwasserverbrauchs in der Industrie ist die Reinigung der anfallenden Prozessabwässer und eine Rückführung des gereinigten Wassers. Der Vorgang, bei dem salzhaltiges Wasser aufbereitet wird, ohne Abwasser zu produzieren wird Zero Liquid Discharge (ZLD) genannt. Hierbei wird das Rohwasser mit unterschiedlichsten Verfahren so behandelt, dass nutzbares Wasser und Rückstände in Festform entstehen.

Ziel dieser Arbeit ist es deutschlandweit und weltweit Anbieter von ZLD-Anlagen zu identifizieren, den Aufbau der Anlagen zu beschreiben und diese hinsichtlich ihrer Effizienz und Ausbeute zu vergleichen.

Dazu wird in einem ersten Teil zunächst eine theoretische Grundlage geschaffen. Es werden die Themenbereiche Wärme, die Wärmeübertragungsmechanismen, die Osmose, der eutektische Punkt und die Löslichkeit von Salzen behandelt. Im Anschluss daran werden die thermischen und membranbasierten Entsalzungstechniken vorgestellt.

Im zweiten Teil wird der Aufbau der klassischen thermischen ZLD-Anlagen behandelt, bevor thermische und nicht-thermische ZLD-Anlagen verschiedener Hersteller beschrieben werden. Im Anschluss daran wird die Möglichkeit der Rohstoffrückgewinnung mit Hilfe der ZLD-Anlagen diskutiert um abschließend Vor- und Nachteile der Anlagen gegenüber zu stellen.

1. Grundlagen

Im Folgenden wird auf die Wärmeübertragung, den osmotischen Druck, den eutektischen Punkt, den Siede- und Gefrierpunkt sowie auf die Löslichkeit von Salzen eingegangen.

1.1. Wärme

Die Energie, die bedingt durch einen Temperaturunterschied zwischen zwei Systemen übertragen wird, nennt man Wärme. Bringt man Körper unterschiedlicher Temperatur miteinander in Kontakt, so erhöht sich die Temperatur des kälteren Körpers und gleichzeitig nimmt die Temperatur des Körpers höherer Temperatur ab. Folglich findet ein Temperatenausgleich statt, bei dem Energie in Form von Wärme übertragen wird.

Da Wärme immer von der höheren zur niedrigeren Temperatur übertragen wird, ist die Wärmeübertragung ein irreversibler Prozess. (HERING, MARTIN, STOHRER, 2007, S.195)

Die Temperatur ist ein Maß für die innere Energie, die wiederum eine Zustandsgröße des betrachteten Systems darstellt. Sie ist definiert als die andauernde, ungeordnete thermische Teilchenbewegung und in der Physik mit dem Formelzeichen U gekennzeichnet. Sie ändert sich folglich mit der Temperatur. Führt man Gasen oder Flüssigkeiten Wärme zu, so löst die daraus resultierende Temperaturerhöhung eine Erhöhung der kinetischen Energie der Translation und Rotation der Moleküle ebenso wie eine Erhöhung der Schwingungsenergie der Molekülschwingungen aus (vgl. Brownsche Molekularbewegung). Bei Festkörpern hingegen nehmen die Schwingungsamplituden der Atome um ihre Ruhelage mit steigender Temperatur zu.

Die innere Energie eines Systems lässt sich nur ändern, wenn über die Systemgrenzen hinaus Energie in Form von mechanischer Arbeit oder Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird. Für die Änderung der inneren Energie dU gilt (HERING, MARTIN, STOHRER, 2007, S.199):

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Der Zustand eines Systems lässt sich mit den thermodynamischen Größen Druck, Temperatur und dem Volumen beschreiben. Grundsätzlich wird zwischen drei Zustandsänderungen unterscheiden, bei denen ein Energieaustausch mit der Umgebung stattfindet: der isochoren, der isobaren und der isothermen Zustandsänderung.

Für eine abgeschlossene Gasmenge eines idealen Gases gilt die Zustandsgleichung idealer Gase (HERING, MARTIN, STOHRER, 2007, S.185):

$$\frac{pV}{T} = \text{konst.}$$

Wird einem System Energie zugeführt, ohne dass sich dessen Volumen ($dV=0$) ändert, so spricht man von einer isochoren Zustandsänderung. Eine isobare Zustandsänderung liegt dann vor, wenn einem System die Wärmemenge ΔQ bei konstantem Druck zugeführt wird. Das hat immer eine Volumenänderung zur Folge. Wird jedoch die Temperatur konstant gehalten, so muss bei einer Kompression die entstehende Wärme abgeführt und im Gegenzug bei einer Expansion Wärme aufgenommen werden. Hierbei spricht man von einer isothermen Zustandsänderung.

Einen Ausnahmefall stellt der Phasenwechsel dar, denn hier kommt es trotz Wärmezufuhr bzw. -abfuhr zu keiner Temperaturänderung. In diesem Fall spricht man von latenter Wärme. Latente Wärme stellt die Energie dar, die für den Phasenwechsel eines Stoffes nötig ist (HERWIG, 2000, S.137). Betrachtet man beispielsweise den Phasenübergang von fest nach flüssig, so wird die zugeführte Wärme dazu genutzt, das Festkörpergitter aufzubrechen (HERING, MARTIN, STOHRER, 2007, S.237). Man spricht dann, je nach Betrachtungsrichtung, von Schmelz- bzw. Kristallisationswärme. Betrachtet man den Phasenübergang von

flüssig nach gasförmig, so wird die dabei umgesetzte latente Wärme, je nach Betrachtungsrichtung, Verdampfungs- bzw. Kondensationswärme genannt.

Soll die Temperatur eines Systems um den Wert dT erhöht werden, so ist eine Wärmezufuhr δQ erforderlich. Die Wärmezufuhr δQ und die Temperaturänderung dT sind dabei proportional zueinander (HERING, MARTIN, STOHRER, 2007, S.195):

$$\delta Q = C dT$$

Die Proportionalitätskonstante C ist hierbei die stoffspezifische Wärmekapazität. Bezogen auf die Masse m oder die Teilchenmenge ν wird zwischen der spezifischen Wärmekapazität c und der molaren Wärmekapazität C_m unterschieden, die sich wie folgt berechnen lassen (HERING, MARTIN, STOHRER, 2007, S.195):

$$c = \frac{C}{m} \quad \text{bzw.} \quad C_m = \frac{C}{\nu}$$

Da Wärme in der Einheit Joule (J) angegeben wird, ergibt sich für die Wärmekapazität C die Einheit J/K, für die spezifische Wärmekapazität J/(kg*K) und für die molare Wärmekapazität ergibt sich die Einheit J/(mol*K).

Die Wärme, die bei einer endlichen Temperaturänderung von T_1 nach T_2 übertragen wird, lässt sich berechnen durch:

Da die Wärmekapazität von der Temperatur T_2 abhängt, kann sie nur in kleinen Temperaturintervallen näherungsweise als konstant angesehen werden. Betrachtet man ein kleines Temperaturintervall, so lässt sich die übertragene Wärme berechnen zu:

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} c(T) dT$$

$$Q = mc(T_2 - T_1)$$

1.2. Wärmeübertragung

Thermodynamische Systeme unterschiedlicher Temperatur, die miteinander in Kontakt stehen, haben stets das Bestreben, ihre Temperaturen anzugleichen. Dabei wird Wärme immer von dem System höherer zu dem System niedrigerer Temperatur übertragen. Für die dabei ablaufende Wärmeübertragung wird zwischen drei Mechanismen unterschieden: der Wärmeleitung, der Konvektion und der Wärmestrahlung. (HERING, MARTIN, STOHRER, 2007, S.248). Der Wärmedurchgang stellt eine Kombination aus Konvektion und Wärmeleitung dar. Abbildung 1 gibt einen Überblick über die Wärmeübertragungsmechanismen, die im Anschluss kurz vorgestellt werden sollen.

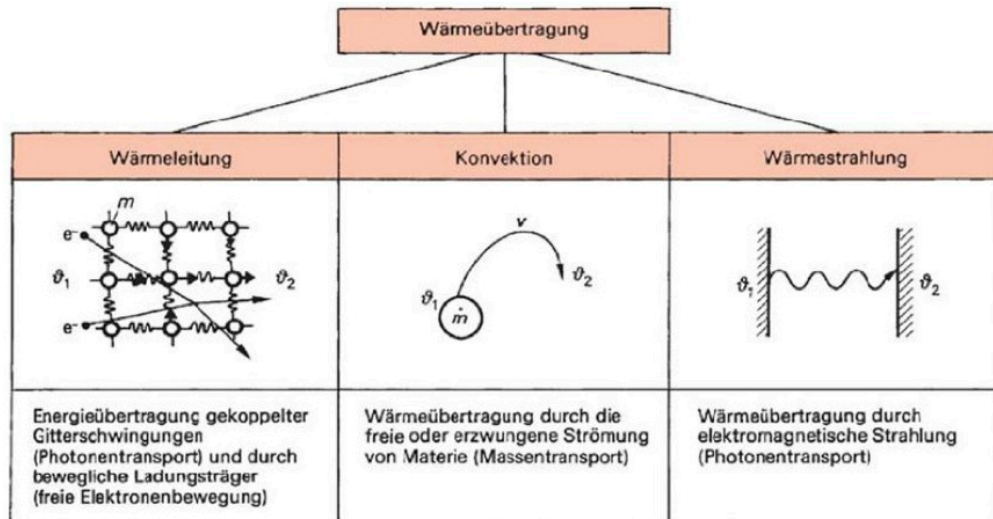


Abbildung 1: Wärmeübertragungsmechanismen

(HERING, MARTIN, STOHRER, 2007)

1.2.1. Wärmeleitung

Wärmeleitung beschreibt den Vorgang in Festkörpern, bei dem die Schwingungsenergien eines Moleküls auf die benachbarten Moleküle durch Stoßprozesse übertragen werden. Hierbei werden örtliche Unterschiede des Temperaturgefälles, also der Molekülenergie vorausgesetzt. Da die Wärme immer längs eines Temperaturgefälles strömt (je steiler das Gefälle ist, umso stärker strömt die Wärme), führt ein Wärmetransport immer zu einer zeitlichen Änderung der Temperaturverteilung (MESCHÉDE, 2006, S.232).

Bei einem konstanten Temperaturfeld innerhalb eines Systems spricht man von stationärer Wärmeleitung. Abbildung 2 zeigt die Temperaturverteilung in einem Festkörper, an dem eine konstante Temperaturdifferenz $\Delta T = T_1 - T_2$ anliegt.

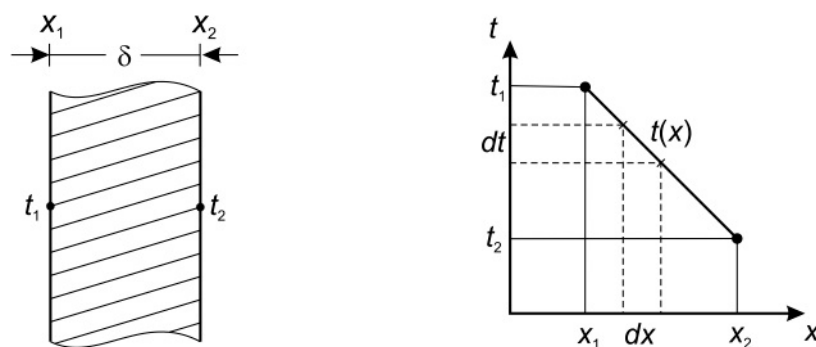


Abbildung 2: Wärmeleitung durch eine Wand

(STEPHAN, SCHABER, STEPHAN, MAYINGER, 2009)

Die je Fläche und Zeiteinheit transportierte Wärme wird Wärmestromdichte \dot{q} genannt. Sie hat die Einheit W/m^2 und berechnet sich wie folgt (HERING, MARTIN, STOHRER, 2007, S.843):

$$\dot{q} = \lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

Hierbei ist Δx die Dicke des Festkörpers und λ wird als Wärmeleitfähigkeit bezeichnet. Sie ist eine materialspezifische Stoffkonstante und wird in der Einheit $W/(mK)$ angegeben. Metalle besitzen eine gute Wärmeleitfähigkeit, da die Wärme in Metallen auch durch freie Elektronen übertragen wird. Besonders gering ist die Wärmeleitfähigkeit in ruhenden Gasen. Deshalb werden gasgefüllte Baustoffe häufig zur Isolierung eingesetzt. Stoffe mit einer Wärmeleitfähigkeit unter $\lambda = 0,1 W/(mK)$ werden als Wärmedämmstoffe eingesetzt (HERING, MARTIN, STOHRER, 2007, S.249).

Des Weiteren ist die Wärmeleitfähigkeit abhängig von der Temperatur, dem Druck und der Materialfeuchtigkeit. Nachfolgend sind die Wärmeleitfähigkeiten einiger Baustoffe aufgelistet.

Wärmeleitfähigkeit (bei 20°C)	
	$\lambda [W/(m \cdot K)]$
Stahl	≈ 45
Kupfer	399
Eisen	81
Aluminium	220
Marmor	2,8
Beton	2,1
Holz	0,1 ... 0,2
Wasser	0,598

Tabelle 1: Wärmeleitfähigkeiten ausgewählter Stoffe

(Eigen, nach KUCHLING, 2007)

Multipliziert man die Wärmestromdichte mit der Fläche A , so erhält man den Wärmestrom \dot{Q} in der Einheit Watt (W). Um nun die Wärmemenge Q zu erhalten, die ein Körper über die Fläche A in der Zeit t abgibt, ist der Wärmestrom mit der Zeit t zu multiplizieren. Somit ergibt sich die Wärmemenge mit der Einheit Wattstunde (Wh) zu:

$$Q = \dot{Q} t = q A t = \lambda \frac{\Delta T}{\Delta x} A t$$

1.2.2. Konvektion

Bewegen sich zwei thermodynamische Systeme unterschiedlicher Temperatur relativ zueinander, so spricht man von Konvektion. Die Wärme wird hier durch bewegte Teilchen übertragen. Dieser Vorgang ist beispielsweise bei Fluiden zu beobachten, die sich über die Grenzschicht eines Festkörpers bewegen.

Es wird unterschieden zwischen der freien und der erzwungenen Konvektion. Von freier Konvektion ist dann die Rede, wenn der Wärmeübergang in ein ruhendes Fluid beginnt, das sich auf Grund der Dichteänderung in Bewegung setzt. Die Temperatur des Fluids ändert sich zunächst an der Grenzschicht. Da die Dichte temperaturabhängig ist, resultiert aus der Temperaturänderung eine Änderung der Dichte des erwärmten/abgekühlten Stoffes und somit eine Strömung. Diese Strömung ist die Antriebskraft für die Bewegung des Fluids (MERKER, 1987, S.273). Die Bewegung des Fluids bei freier Konvektion entsteht also einzig und alleine durch dessen Temperaturänderung an der Grenzschicht.

Als erzwungene Konvektion wird der Vorgang beschrieben, in dem das Fluid durch äußere Kräfte wie beispielsweise durch eine Pumpe in Bewegung gesetzt wird (HERWIG, 2000, S.127-131).

Betrachtet man ein Fluid, das an einer Wand herunterfließt, so ist festzustellen, dass sich direkt an der Kontaktfläche des Fluides mit der Wand eine Grenzschicht ausbildet.

Bedingt durch die Adhäsionskräfte zwischen den Atomen der Wand und des Fluids entsteht innerhalb des Fluides direkt vor der Wand eine dünne Grenzschicht, in der die Strömungsgeschwindigkeit der Fluidmoleküle gleich null ist. Die Grenzschicht besteht also aus einer ruhenden Fluidschicht, die mit der Wand in Kontakt steht. Somit wird in dieser Grenzschicht die Wärme ausschließlich durch Wärmeleitung transportiert (HERING, MARTIN, STOHRER, 2007, S.255).

1.2.3. Wärmedurchgang

Wird ein Wärmestrom \dot{Q} von einem Fluid 1 mit höherer Temperatur über eine Trennwand zu einem anderen Fluid 2 mit niedrigerer Temperatur geleitet, so nennt man diesen Vorgang Wärmedurchgang. Folgende Teilprozesse laufen dabei ab:

- Konvektion vom Fluid 1 zur Wand
- Wärmeleitung innerhalb der Wand
- Konvektion von der Wand zum Fluid 2

Der Temperaturverlauf zwischen zwei durch eine Wand voneinander getrennten Fluiden ist in Abbildung 3 dargestellt.

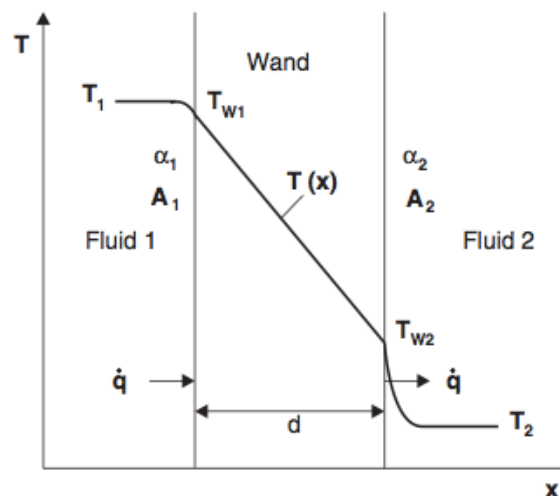


Abbildung 3: Wärmedurchgang von einem Fluid 1 durch eine Wand auf das Fluid 2

(SCHMIDT, 2003)

Als Kenngröße für den Wärmetransport dient der Wärmedurchgangskoeffizient k . Er hat die Einheit $W/(m^2K)$. Mit Hilfe des Wärmedurchgangskoeffizienten lässt sich der Wärmestrom von Fluid 1 in Fluid 2 durch die Fläche A der wärmedämmenden Trennwand wie folgt bestimmen (HERING, MARTIN, STÖHRER, 2007, S.264):

$$\dot{Q} = k A (T_1 - T_2)$$

1.2.4. Wärmestrahlung

Von Wärmestrahlung ist dann die Rede, wenn ein Energietransport in Form von Wärme durch elektromagnetische Strahlung stattfindet, die von Materie auf Grund ihrer Temperatur ausgesendet wird. Anders als bei der Wärmeleitung und der Konvektion ist bei der Wärmestrahlung kein Trägermedium erforderlich. Wärmestrahlung wird durch die Temperaturanregung von Atomen und Molekülen ausgelöst und ist gekennzeichnet durch intramolekulare Zustandsänderungen (Schwingungen, Drehungen der Atome). Bei einer Wärmeübertragung durch Wärmestrahlung stehen immer mindestens zwei Körper im Strahlungsaustausch. Bezogen auf einen bestimmten Körper lässt sich die Energiebilanz durch reinen Strahlungswärmeaustausch schreiben als (HERWIG, 2000, S.365-368):

$$\dot{Q} = \dot{E} - \dot{A}$$

Hierbei ist \dot{E} die von einem Körper emittierte und \dot{A} die von einem Körper absorbierte Strahlung. Der Wärmestrom \dot{Q} wird angegeben in der Einheit Watt (W). Allerdings ist für eine vollständige

Energiebilanzierung zu beachten, dass ein Körper die auf ihn einfallende Strahlung in der Regel nicht vollständig absorbiert. Die auf einen Körper einfallende Strahlung setzt sich aus der absorbierten, der reflektierten und der transmittierten Wärmestrahlung zusammen. Die von einem Körper ausgesendete Strahlung besteht aus der emittierten, der reflektierten und der transmittierten Wärmestrahlung. Eine schematische Darstellung der Energiebilanz der Wärmestrahlung zeigt Abbildung 4.

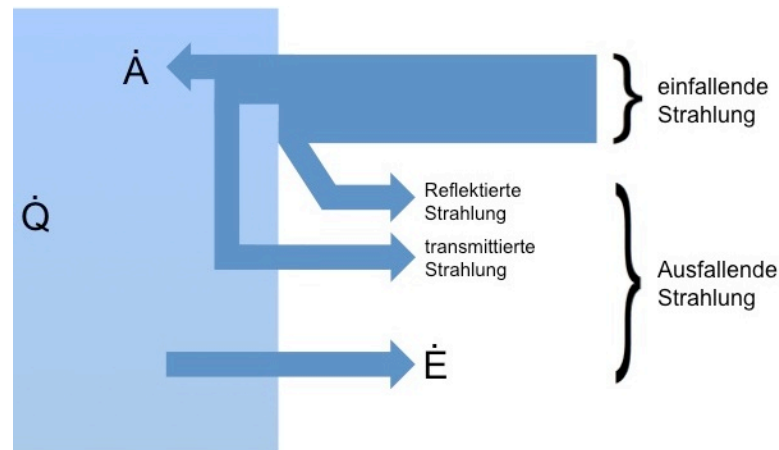


Abbildung 4: Energiebilanz der Wärmestrahlung (schematisch)

(Eigen, nach HERWIG, 2000)

Des weiteren ist bei der Wärmeübertragung durch Wärmestrahlung zu beachten, dass es sich um ein volumenverteiltes Phänomen handelt: alle Volumenelemente eines Körpers sind dabei beteiligt, wobei in Festkörpern und Flüssigkeiten die emittierte Strahlung der inneren Moleküle von benachbarten Molekülen absorbiert wird. Ändert sich die Temperatur eines Körpers auf Grund von Strahlung, so sind an dieser Temperaturänderung die oberflächennahen Moleküle strahlungsaktiv und die darunterliegenden Moleküle durch Wärmeleitung beteiligt (HERWIG, 2000, S.369).

Die maximale Wärmeemission eines heißen Körpers hängt nur von der Temperatur des strahlenden Körpers ab. Somit gilt für den maximal möglichen Wärmestrom mit der Oberfläche A das Stefan-Boltzmann-Gesetz:

$$\dot{Q}_{\max} = A\sigma T^4$$

Hierbei ist σ die Stefan-Boltzmann-Konstante mit $\sigma=5,67051 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2\text{K}^4)$. Einen Körper, der diesen maximalen Wärmestrom erreicht, nennt man Schwarzen Körper. In der Realität existieren allerdings nur sogenannte Graue Strahler. Für die Berechnung des Wärmestromes der Grauen Strahler wird der temperaturabhängige Emissionsfaktor ε als Korrekturfaktor eingeführt. Er hängt unter anderem auch von der Oberflächenbeschaffenheit des Körpers ab. Somit ergibt sich das Stefan-Boltzmann-Gesetz für Graue Strahler zu (SCHMIDT, 2003, S.149-150):

$$\dot{Q} = A\varepsilon(T)\sigma T^4$$

1.3. Osmose und osmotischer Druck

Die Osmose beschreibt die Nettobewegung von Wassermolekülen durch eine semipermeable Membran aus einer verdünnten in eine höher konzentrierte Lösung (ALBERTS et al., 2011, S.1875).

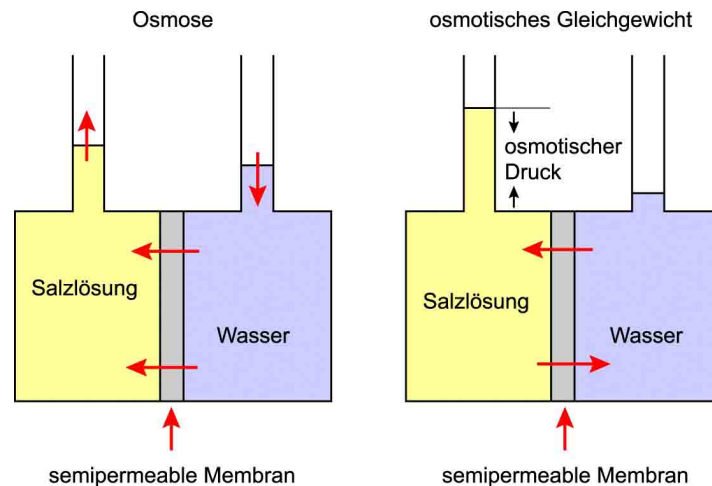


Abbildung 5: Osmose und osmotischer Druck

(<https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-21-00261>, Stand: 08.11.2013)

Wird eine salzhaltige wässrige Lösung (Abbildung 5) durch eine semipermeable Membran von reinem Wasser räumlich getrennt, so hat das reine Wasser, bedingt durch den Konzentrationsunterschied, das Bestreben, durch die Membran in die salzhaltige Lösung zu diffundieren. Befindet sich die salzhaltige Lösung in einem räumlich abgeschlossenen System, so baut sich durch den Transport der Wasserteilchen durch die Membran in die Lösung mit einer höheren Konzentration auf dieser Seite ein hydrostatischer Überdruck auf. Dieser Druck wird als osmotischer Druck bezeichnet und wirkt dem Wassereinstrom entgegen (RÖMPP). Folglich wird der Vorgang dann gestoppt, wenn der osmotische Druck und der Diffusionsdruck gleich groß sind. Der osmotische Druck Π lässt sich nach der Van't Hoff-Gleichung wie folgt berechnen (RÖMPP); (HARDER, 1990, S.185):

$$\Pi = c_x RT$$

Hierbei ist R die allgemeine Gaskonstante mit $R=8,314 \text{ J}/(\text{molK})$, T die absolute Temperatur in Kelvin und c_x die molare Konzentration in mol/L . Der osmotische Druck wird in der Einheit Pascal angegeben. Daraus geht hervor, dass der osmotische Druck Π proportional zur molaren Konzentration des gelösten Stoffes ist.

Allerdings ist bei der Berechnung des osmotischen Drucks zu beachten, dass Salze bei dem Lösungsvorgang in Ionen zerfallen. Dadurch erhöht sich die Teilchenzahl im gelösten Zustand gegenüber der Teilchenzahl im festen Zustand. Der osmotische Druck wiederum ist abhängig von der Teilchenzahl. Eine solche Eigenschaft, die abhängig ist von der Teilchenzahl, wird kolligative Eigenschaft genannt. Um dies bei der Berechnung des osmotischen Drucks zu berücksichtigen, wird der Van't Hoff-Faktor i genutzt. Er beschreibt das Verhältnis der Stoffmenge eines gelösten Stoffes zu der Stoffmenge des festen Ausgangsstoffes und lässt sich wie folgt berechnen (KREMER, BANNWARTH, 2011, S.126):

$$i = 1 + \alpha(q_i - 1)$$

Hierbei ist α der Dissoziationsgrad und gibt das Verhältnis von dissoziierten Molekülen zur Gesamtzahl der Moleküle an (WILHELM, 2008, S.76). Folglich ist α bei einer vollständigen Dissoziation gleich 1. Der Faktor q_i ist der stöchiometrische Koeffizient der Dissoziation. Er gibt an, in wie viel Mol sich ein Mol des Ausgangsstoffes bei vollständiger Dissoziation aufteilen würde. Beispielsweise löst sich ein Mol Natriumchlorid bei vollständiger Dissoziation in ein Mol positiv geladene Natrium-Ionen und ein Mol

negativ geladene Chlor-Ionen auf, der q_i beträgt hier also zwei. In Tabelle 2 sind die q_i -Werte einiger Verbindungen dargestellt.

Verbindung	q_i
NaCl	2
KCl	2
HCL	2
NH ₄ CL	2
NaNO ₃	2
MgSO ₄	2
Na ₂ SO ₄	3
CaCl ₂	3
K ₂ SO ₄	3
MgCl ₂	3
Glucose	1

Tabelle 2: q_i -Werte einiger Verbindungen

(Eigen, nach <http://www.zoology.ubc.ca/~biomania/tutorial/solut/pl01i.htm>, Stand: 16.01.2014)

Somit ergibt sich der osmotische Druck Π zu (MELIN, RAUTENBACH, 2004, S.244); (NELSON, COX, 2009, S.67):

$$\Pi = icRT$$

Außerdem ist der osmotische Koeffizient Φ zu beachten. Da auf Grund von elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ionen und dem Dissoziationsverhalten der im Wasser befindlichen Stoffe der rechnerisch erreichbare osmotische Druck meist nicht erreicht wird, unterscheidet man zwischen dem realen und dem idealen osmotischen Druck. Der einheitslose osmotische Koeffizient beschreibt das Verhältnis des realen osmotischen Drucks zum idealen osmotischen Druck (KATCHALSKY, 1971, S.329) und dient als Korrekturglied bei der Berechnung des osmotischen Drucks.

1.4. Eutektikum

Unter einem Eutektikum¹ wird ein Phasengleichgewicht verstanden, bei dem sich die Umgebungsbedingungen nur in einem sehr engen Bereich einstellen lassen. Am Besten lässt sich ein Eutektikum in einem Phasendiagramm darstellen. Abbildung 6 zeigt das Phasendiagramm für die Feststoffe A und B. Auf der Ordinate ist die Temperatur angetragen und auf der Abszisse wird die Feststoffzusammensetzung abgetragen. In Richtung B wird hier der Gehalt des Stoffes B bis 100%, in Richtung A der Gehalt des Stoffes A bis 100% dargestellt. Somit lässt sich die Zusammensetzung der Feststoffphase (x % A, y % B) eindeutig von der Abszisse ablesen (HILBRANS, HÜBNER, KRÜGER, 2008, S.38).

Unter- oder überschreitet eine Flüssigkeit beim Abkühlen oder Erwärmen die Phasengrenzlinie, so kommt es zu einer Änderung der Anzahl der Phasen im System. Die Phasengrenzlinie zwischen dem Einphasenfeld (der Flüssigkeit) und dem Zweiphasenfeld (Flüssigkeit und Feststoff) wird als Liquiduslinie, die Grenzlinie zwischen dem Zweiphasenfeld aus Flüssigkeit und Feststoff und den festen, auskristallisierten Stoffen wird als Soliduslinie bezeichnet. Folglich ist das zu betrachtende System oberhalb der Liquiduslinie vollständig flüssig und unterhalb der Soliduslinie vollständig fest. Zwischen Liquidus- und Soliduslinie sind feste und flüssige Phase gleichermaßen vorhanden (HILBRANS, HÜBNER, KRÜGER, 2008, S.39).

¹ von griechisch eutektos "leicht schmelzend" (MÜLLER, 2001, S.296)

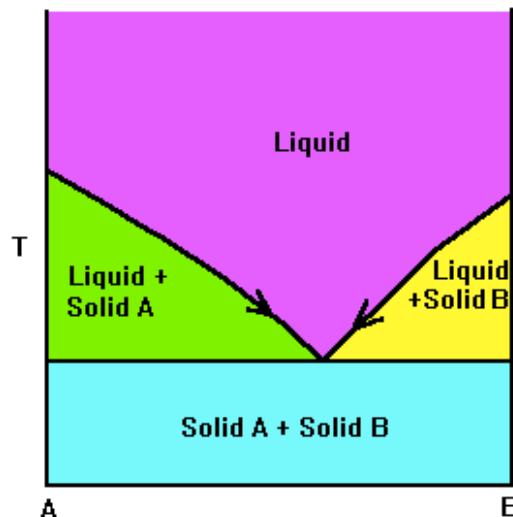


Abbildung 6: Einfaches Phasendiagramm eines binären Systems

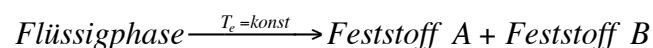
(<http://www.uwgb.edu/dutchs/Graphics-Geol/ROCKMIN/IgnPhaseDiagrams/EUTECT03.GIF>,
Stand: 16.01.2014)

1.4.1. Eutektischer Punkt

Betrachtet man ein System mit Stoffen, die eine vollkommene Löslichkeit im flüssigen und eine vollkommene Unlöslichkeit im festen Zustand aufweisen, so ist festzustellen, dass durch eine Zunahme der A- oder B-Gehalte die Liquidustemperaturen ständig sinken, wenn nur die reinen Stoffe A oder B aus der Flüssigphase Kristalle bilden. Hierbei entstehen Teil-Liquiduslinien, die sich in einem Punkt schneiden. Der Schnittpunkt dieser beiden Teil-Liquiduslinien wird eutektischer Punkt genannt. In diesem Punkt kann die homogene flüssige Mischphase direkt in den festen Zustand übergehen, ohne dass ein Gemisch aus fester und flüssiger Phase entsteht. Folglich sind in diesem Punkt für eine gewisse Zeit alle drei Phasen (Flüssigkeit, Flüssigkeit + Feststoff, Feststoff) vorhanden (HILBRANS, HÜBNER, KRÜGER, 2008, S.41/42). Am eutektischen Punkt herrscht ein Gleichgewicht zwischen den Feststoffen und der Lösung. Diese spezielle Konzentration nennt sich die eutektische Konzentration und die Temperatur, bei der sich dieses Gleichgewicht einstellt wird eutektische Temperatur genannt. Befindet sich die Flüssigkeit am eutektischen Punkt, so ändert sich die Temperatur nicht, so lange noch Flüssigkeit vorhanden ist. Weitere Abkühlung wird in Form von latenter Wärme (vgl. 1.1) durch den Phasenwechsel umgesetzt. Dabei wird Kristallisationswärme frei, die wiederum eine Temperaturänderung bewirkt.

Ein eutektisches Gemisch erstarrt nicht in einem Temperaturintervall sondern bei einer festgelegten Temperatur. Befindet sich ein Gemisch am eutektischen Punkt, so ist es sowohl an A als auch an B gesättigt. Wird dieses Gemisch nun weiter abgekühlt, so ist es an A als auch an B übersättigt, wodurch es zu einer eutektischen Erstarrung kommt. Das bedeutet, dass die Stoffe A und B gleichzeitig Feststoffe bilden. Die Auskristallisierung des Stoffes A führt lokal zu einer Übersättigung des Stoffes B und löst somit die Kristallbildung des Stoffes B aus. Beide Stoffe wachsen gleichzeitig und behindern sich dadurch bei der Kristallbildung. Somit entsteht ein sehr feinkörniges Gefüge (BERGMANN, 2008, S.93).

Die eutektische Reaktion im eutektischen Punkt lautet:



Der so entstandene Feststoff nennt sich Eutektikum. Weiter existieren unter- und übereutektische Feststoffe. Als untereutektisch werden Stoffe bezeichnet, die bei ihrer Erstarrung zunächst Primärkristalle des Stoffes A ausscheiden. Sie liegen im Phasendiagramm links der eutektischen Konzentration. Entsprechend werden Stoffe als übereutektisch bezeichnet, wenn sie bei ihrer Erstarrung Primärkristalle des Stoffes B ausscheiden und somit rechts der eutektischen Konzentration liegen.

Eutektisch zusammengesetzte Stoffe weisen einen eindeutig bestimmbar Schmelzpunkt auf, obwohl sie aus zwei Komponenten bestehen. Der Schmelzpunkt des eutektischen Stoffes ist der niedrigste aller Mischungen, die aus den selben Bestandteilen, aber einem anderen Mischungsverhältnis bestehen. Liegt ein anderes Mischungsverhältnis als das der eutektischen Konzentration vor, so gibt es keinen eindeutigen Schmelzpunkt, sondern einen Schmelz-/Erstarrungsbereich, in dem die Schmelze auch feste Bestandteile enthält. (BERGMANN, 2008, S.94).

1.5. Siedepunkt

Der Siedepunkt ist als diejenige Temperatur definiert, bei der ein Stoff von dem flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand übergeht. Die Clausius-Clapeyron Gleichung beschreibt den Verlauf der Dampfdruckkurve also folglich die Grenzlinie zwischen flüssiger und gasförmiger Phase (MASTERTON, HURLEY, 2009, S.230):

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{\Delta h_v}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

T_1 ist hierbei die Temperatur, bei der die Flüssigkeit unter dem Druck p_1 ihren Aggregatzustand von flüssig nach gasförmig wechselt. Selbiges gilt für T_2 und p_2 . Die spezifische Verdampfungswärme Δh_v ist die Wärmemenge, die benötigt wird, um eine bestimmte Menge einer Flüssigkeit von dem flüssigen in den gasförmigen Zustand zu überführen. Ist der Siedepunkt einer Flüssigkeit bei einem bestimmten Druck bekannt, so lässt sich mit Hilfe der Clausius-Clapeyron Gleichung die Siedetemperatur bei einem gegebenen Druck bestimmen.

Hieraus ist ersichtlich, dass der Siedepunkt stark von dem vorherrschenden Druck abhängig ist, der auf die Flüssigkeit einwirkt. Als normaler Siedepunkt wird die Temperatur bei Normaldruck, also bei 1013,25 hPa, bezeichnet, bei der die Flüssigkeit gasförmig wird (LINDNER, 2010, S.324). In Tabelle 3 sind die Siedepunkte und Verdampfungswärmen einiger Stoffe bei Normaldruck dargestellt.

Siedetemperaturen t_{sd} und spezifische Verdampfungswärme r		
(bei 1013 hPa)	$t_{sd} [^{\circ}\text{C}]$	$r [\text{kJ/kg}]$
Wasser	100	2257
Kaliumchlorid	1410	2160
Natriumchlorid	1465	2900
Ethanol	78,3	840
Kalium	754	1980
Natrium	890	3900
Magnesium	1110	5420

Tabelle 3: Siedepunkte und Verdampfungswärmen ausgewählter Stoffe

(Eigen, nach KUCHLING, 2007)

Der Siedepunkt ist aber nicht nur von dem vorherrschenden Druck, sondern auch von der Anzahl der gelösten Moleküle in der Flüssigkeit abhängig. Der Siedepunkt einer Lösung liegt immer höher als der des reinen Lösemittels. Diese Siedepunkterhöhung auf Grund gelöster Moleküle lässt sich nach Kenntnis der Masse m und der relativen Molekülmasse M_r des gelösten Stoffes und der Masse m_f des Lösungsmittels wie folgt berechnen (KUCHLING, 2007, S.273):

$$\Delta T = E \frac{m}{m_f M_r}$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass die Siedepunkterhöhung zur Anzahl der gelösten Moleküle proportional ist. Hierbei steht E für die ebullioskopische Konstante. Sie ist eine stoffspezifische Konstante und wird in der Einheit $\text{K} \cdot \text{kg/mol}$ angegeben. Die ebullioskopische Konstante ist unabhängig von den Stoffeigenschaften der gelösten Bestandteile und hängt nur von den Eigenschaften des Lösemittels selbst ab. Für Wasser beträgt sie $0,52 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ (KUCHLING, 2007, S.642).

1.6. Gefrierpunkt

Als Gefrierpunkt oder Erstarrungspunkt ist diejenige Temperatur definiert, bei der ein Stoff von dem flüssigen in den festen Aggregatzustand übergeht. Der Gefrierpunkt von reinem Wasser liegt bei 0°C und definiert somit den Nullpunkt der Temperaturskala in Grad Celsius.

Ähnlich dem Siedepunkt verhält es sich mit dem Gefrierpunkt einer Lösung, die gelöste Moleküle enthält. Der Gefrierpunkt einer Lösung sinkt mit zunehmender Konzentration gelöster Moleküle. Diese Gefrierpunktniedrigung lässt sich analog zur Siedepunkterhöhung nach Kenntnis der Masse m und der relativen Molekülmasse M_r des gelösten Stoffes und der Masse m_F des Lösungsmittels wie folgt berechnen (KUCHLING, 2007, S.270):

$$\Delta T = K_K \frac{m}{m_F M_r}$$

Hierbei steht K_K für die stoffspezifische, lösungsmittelabhängige kryoskopische Konstante. Für Wasser beträgt sie $1,86 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ (KUCHLING, 2007, S.642).

1.7. Luftfeuchtigkeit

Die Luftfeuchtigkeit bezeichnet den Wasserdampfgehalt der Luft. Abhängig von der Temperatur kann ein bestimmtes Luftvolumen eine gewisse Menge an Wasserdampf aufnehmen. Enthält ein Luftvolumen die maximal mögliche Menge an Wasserdampf, so spricht man von der Sättigungsmenge. In Abbildung 7 ist der Zusammenhang zwischen Temperatur und Sättigungsmenge für einen Druck von 1013 hPa dargestellt.

Hieraus ist ersichtlich, dass der höchstmögliche Wasserdampfgehalt der Luft mit steigender Temperatur steigt. Kühlt man ein ungesättigtes Luftvolumen ab, so steigt die Luftfeuchtigkeit, da das Wasserhaltevermögen mit abnehmender Temperatur sinkt. Wird gesättigte Luft weiter abgekühlt, so kondensiert ein Teil des in der Luft enthaltenen Wasserdampfs.

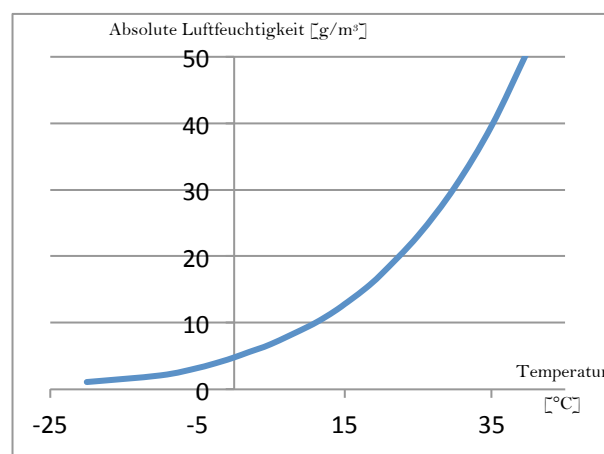


Abbildung 7: Absolute Luftfeuchtigkeit in Abhängigkeit der Temperatur

(Eigen, nach KUCHLING, 2007)

1.8. Löslichkeit von Salzen

Als Löslichkeit wird die maximale Menge eines Stoffes bezeichnet, die sich in einer bestimmten Menge an Lösungsmittel unter bestimmten Umständen lösen kann (RIEDEL, MEYER, 2013, S.192). Eine andere Menge gelösten Stoffes als die maximal mögliche Menge bezeichnet man als Konzentration. Ist in einer Lösung die maximale Menge eines Stoffes gelöst, so spricht man von einer gesättigten Lösung. Wurde einem Lösungsmittel eine größere Menge eines Stoffes zugeführt als dieses lösen kann, so stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der gesättigten Lösung und dem gelösten Stoff in Festform ein. Das bedeutet, dass in der gleichen Zeit genau die gleiche Menge des Feststoffes gelöst wird wie sich aus der Lösung als Feststoff bildet. Somit bleibt die Konzentration in der Lösung konstant. Wird einer gesättigten Lösung Lösungsmittel entzogen, so wird die Sättigungsgrenze überschritten und es bilden sich Kristalle des gelösten Stoffes.

Ein Maß für die Löslichkeit eines Stoffes ist das Löslichkeitsprodukt K_L mit:

$$K_L = c(A^{x+})^a * c(B^{y-})^b$$

Wobei c die Konzentration der gelösten Ionen in mol/l darstellt. Für ein Salz des Typs $AB_2 \rightleftharpoons A^{2+} + 2B^-$ berechnet sich das Löslichkeitsprodukt zu: $K_L = [A^{2+}] * [B^-]^2$

Ist das Löslichkeitsprodukt eines Stoffes und die Konzentration seiner gelösten Ionen bekannt, so ist es möglich eine Aussage darüber zu treffen, ob die Lösung gesättigt, ungesättigt oder übersättigt ist.

Es gilt:	$[A^{2+}] * [B^-]^2 < K_L$	ungesättigte Lösung
	$[A^{2+}] * [B^-]^2 = K_L$	gesättigte Lösung
	$[A^{2+}] * [B^-]^2 > K_L$	übersättigte Lösung (Niederschlag fällt aus)

Des Weiteren wird die Löslichkeit durch die Polarität, den Druck, die Temperatur, das Vorkommen anderer gelöster Stoffe und dem pH-Wert beeinflusst. Polare Stoffe lösen sich gut in polaren Lösungen, unpolare Stoffe lösen sich hingegen bevorzugt in unpolaren Lösungsmitteln (KURZWEIL, SCHEIPERS, 2012, S.171/172). Während der Druck auf die Löslichkeit von Feststoffen in Wasser so gut wie keinen Einfluss hat, so ist sein Einfluss auf die Löslichkeit von Gasen umso größer. Mit steigendem Druck steigt auch die Löslichkeit der Gase. Die Temperatur hingegen hat einen entscheidenden Einfluss auf die Löslichkeit von Feststoffen und Gasen. Hierbei wird zwischen einer endothermen und einer exothermen Reaktion unterschieden. Endotherm ist eine Reaktion dann, wenn bei dem Lösungsvorgang Energie in Form von Wärme zugeführt werden muss. Hierbei nimmt die Löslichkeit der meisten Feststoffe mit steigender Temperatur zu. Anders sieht es bei einer exothermen Reaktion aus. Hier wird während des Lösungsvorgangs Wärme abgegeben. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab. Dies ist typischerweise bei Gasen der Fall. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit wird durch die van't Hoff-Gleichung beschrieben (KURZWEIL, SCHEIPERS, 2012, S.172/172):

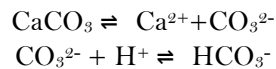
$$\ln \frac{\beta(T_2)}{\beta(T_1)} = \frac{\Delta H_L}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Hierbei sind $\beta(T_1)$ und $\beta(T_2)$ die Massenkonzentrationen des gelösten Stoffes in g/l bei den Temperaturen T_1 und T_2 . Die Lösungswärme ΔH_L wird in J/mol angegeben. Ist die Lösungswärme negativ, so handelt es sich um einen exothermen Lösungsvorgang. Folglich ist die Lösungswärme bei einem endothermen Lösungsvorgang positiv.

Auch die Wechselwirkungen zwischen den bereits im Lösungsmittel gelösten Ionen haben einen Einfluss auf die Löslichkeit eines Stoffes. Besonders stark ist diese Beeinflussung bei Salzen die sich eine gemeinsame Ionenart teilen. So ist beispielsweise die Löslichkeit von Calciumfluorid (CaF_2) in Wasser, das Natriumfluorid (NaF) enthält, deutlich geringer als in reinem Wasser (BROWN, LEMAY, BURSTEN, 2011, S.712).

Außerdem beeinflusst der pH-Wert einer Lösung die Löslichkeit von Substanzen mit einem basischen Anion. Magnesiumhydroxid ($Mg(OH)_2$) beispielsweise ist in sauren Lösungen gut löslich (BROWN, LEMAY, BURSTEN, 2011, S.714).

Ebenso verhält es sich mit Calciumcarbonat (CaCO_3). Calciumcarbonat ist in reinem Wasser schlecht löslich. Es zerfällt nur in geringem Maße in Calciumionen (Ca^{2+}) und Carbonationen (CO_3^{2-}). Die Carbonationen reagieren mit Wasserstoffionen (H^+) zu Hydrogencarbonat (HCO_3^-). Durch Zugabe von Wasserstoffionen wird das Carbonation entfernt.



Durch die Entfernung des Carbonations wird das Gleichgewicht gestört und die Löslichkeit von Calciumcarbonat wird erhöht. Durch die Zugabe einer Säure kann die Löslichkeit von CaCO_3 erhöht werden.

Jeder Stoff hat abhängig von dem Lösungsmittel eine andere Löslichkeit. In Tabelle 4 sind die Löslichkeiten von einigen Stoffen in Wasser dargestellt.

Löslichkeiten	
(in Wasser bei 20°C)	
	g/l
Calciumchlorid (CaCl_2)	740 ¹
Calciumcarbonat (CaCO_3)	0,014 ²
Kaliumchlorid (KCl)	347 ³
Natriumchlorid (NaCl)	358 ⁴
Stickstoff (N_2)*	0,02 ⁵
Sauerstoff (O_2)*	0,04 ⁵
Kohlenstoffdioxid (CO_2)*	1,69 ⁵

Tabelle 4: Löslichkeiten ausgewählter Stoffe

(Eigen, nach 1: <http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu>)

2: <http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu>

3: <http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu>

4: <http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu>

5: http://www.hamm-chemie.de/WP/wp3-Mineralwasser/wp3-ab/ab_loeslichkeit_kohlenstoffdioxid_wasser.htm

Stand: 18.01.2014

*: bei einem Druck von 1013hPa)

2. Meerwasserentsalzung

Bei Entsalzungsanlagen handelt es sich um technische Anlagen zur Trennung von salzhaltigem Wasser in zwei Ströme, einen Frischwasserstrom (Permeat bei Membranverfahren, Kondensat bei thermischen Verfahren) und einen Abwasserstrom, der die konzentrierten Reststoffe enthält.

Bei der Entsalzung von Wasser kann grundsätzlich zwischen zwei Arten des Trennungsprozesses unterschieden werden, den membranbasierten und den thermischen Verfahren. Bei den membranbasierten Verfahren wird eine semipermeable Membran eingesetzt, um das Rohwasser von dem Reinwasser zu trennen, wohingegen bei den thermischen Verfahren das Rohwasser soweit erhitzt oder abgekühlt wird bis es verdampft und mittels Kondensation des Dampfes verwertbares Wasser produziert wird oder durch das Ausfrieren reine Eiskristalle gebildet werden.

Im Folgenden werden die Techniken der Wasserentsalzung näher erläutert.

2.1. Thermische Entsalzungstechnologien

Bei der thermischen Entsalzung wird zwischen der einfachen Destillation, der Feuchtluftdestillation (HDH), der Multi Stage Flash Evaporation (MSF), der Multi Effect Distillation (MED), der Vapour Compression und dem Gefrierverfahren unterschieden. Ein Zwitterprodukt stellt die Membrandestillation (MD) dar.

2.1.1. Destillation

Die Destillation ist die älteste und einfachste Methode der Wasserentsalzung. Sie kommt mit möglichst wenig Technologie aus und benötigt keine externe Stromversorgung, um aus salzhaltigem Rohwasser brauchbares Trinkwasser herzustellen. Die nötige Energie, um Wasser verdunsten zu lassen und dadurch zu reinigen, wird durch die Sonne bereitgestellt. Somit ist diese Art der Wasserentsalzung die kostengünstigste. Allerdings ist die Produktionsrate dieser Anlagen abhängig von der Sonneneinstrahlung und somit nur in Gebieten sinnvoll, in denen ausreichend Sonneneinstrahlung verfügbar ist.

Eine Destillationsanlage in ihrer einfachsten Form (Abbildung 8) besteht aus einer Bodenwanne, die als Absorber dient. Um die Absorptionseigenschaften zu verbessern, ist die Bodenwanne meistens schwarz gestrichen oder mit einer schwarzen Folie ausgelegt. Das in der Bodenwanne stehende Rohwasser erwärmt sich durch die Sonneneinstrahlung und verdunstet. Der entstehende Wasserdampf steigt in freier Konvektion auf (vgl. 1.2.2) und kondensiert an der vergleichsweise kühleren Glasabdeckung. Das entstandene Kondensat fließt an der Glasscheibe herunter und wird als verwertbares Wasser aufgefangen. Dieses einfache Prinzip der Wasserentsalzung ermöglicht eine Wasserbereitstellung von maximal $8 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{Tag})$ (MÜLLER, 2009, S.7). Ein Nachteil hierbei ist die fehlende Wärmerückgewinnung, da die Kondensationswärme an der Glasscheibe ungenutzt bleibt.

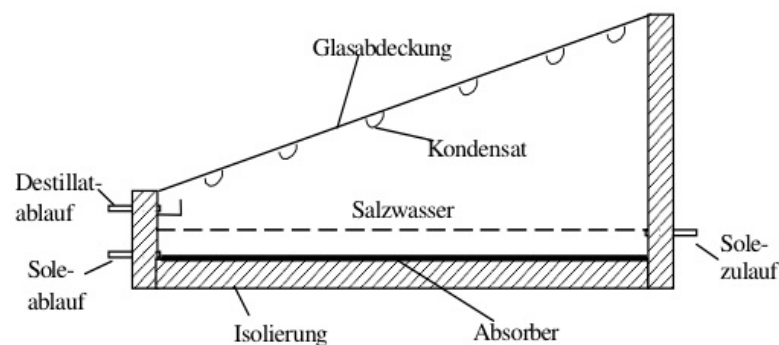


Abbildung 8: Funktionsprinzip der einfachen Solardestille

(MÜLLER, 2009)

2.1.2. Feuchtluftdestillation

Auch die Feuchtluftdestillation (HDH, Humidification Dehumidification) nutzt das Vermögen warmer Luft, Wasserdampf zu transportieren (vgl. 1.7). Die Aufnahmefähigkeit der feuchten Luft hängt entscheidend von der Temperatur ab (MÜLLER-HOLST, 2002, S.24). Abbildung 9 zeigt den schematischen Aufbau einer Feuchtluftdestillationsanlage.

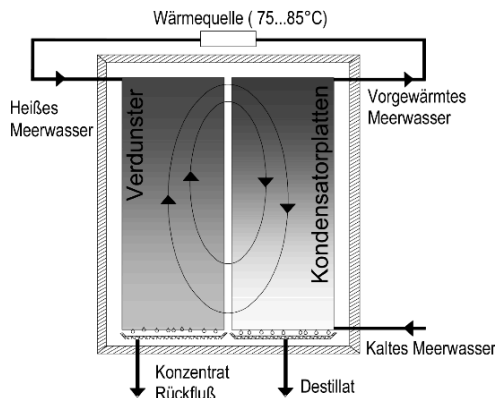


Abbildung 9: Feuchtluftdestillationsanlage (schematisch)

(MÜLLER-HOLST, 2002)

Das aufgeheizte Rohwasser wird über Verdunstungsflächen verteilt wodurch ein Teil des Rohwassers verdunstet. Die dabei entstehende feuchtwarme Luft steigt auf und gelangt so zu gekühlten Kondensatorplatten. Durch das Abkühlen der warmen Luft entlädt sie sich von dem mitgeführten Wasserdampfgehalt. Die abgekühlte, entladene Luft sinkt ab und gelangt wieder auf die Seite des Verdunsters. Somit entsteht eine Konvektionswalze.

Auf der Seite des Verdunsters wird die Luft wieder erwärmt und mit Wasserdampf beladen. Durch die höhere Temperatur steigt sie wieder auf. Dadurch gelangt sie wieder zum Kondensator. Das nicht verdunstete Rohwasser wird am Boden des Verdunsters aufgefangen und kann dem Kreislauf erneut zugeführt werden.

2.1.3. Multi Stage Flash Evaporation

Bei der Multi Stage Flash Evaporation (vieltufige Entspannungsverdampfung) wird das zu behandelnde Wasser mittels einer Pumpe durch ein Rohrleitungssystem gepumpt, das gleichzeitig als Kühlwasser dient. Das hat den Vorteil, dass für das spätere Aufheizen des Wassers weniger Energie benötigt wird. Das temperierte Wasser wird in einem Vorheizer unter Druck auf etwa 120°C erhitzt. Um ein frühzeitiges Verdampfen des Rohwassers zu vermeiden, herrscht im Rohrsystem und im Vorheizer ein Druck größer als der Sättigungsdruck (WILHELM, 2008, S.246). Die aufgeheizte Flüssigkeit wird nun in die erste Kammer der MSF geleitet, in der ein niedrigerer Druck herrscht als im Vorheizer. Dadurch entspannt sich die Flüssigkeit und ein Teil verdunstet blitzartig. Daher hat dieser Prozess seinen Namen (flash engl. für Blitz). Der entstandene Wasserdampf steigt auf und gelangt an das Rohrleitungssystem mit dem Kühlwasser, wodurch das Kühlwasser aufgeheizt wird und der Wasserdampf an der Außenseite der Rohre kondensiert. Das entstandene Kondenswasser wird aufgefangen und weitergeleitet. Zurück bleibt eine, im Vergleich zur vorherigen Stufe, konzentriertere Flüssigkeit, die in die nächste Entspannungsstufe geleitet wird. Von Stufe zu Stufe nehmen Druck und Temperatur immer weiter ab, wodurch in jeder Stufe eine erneute Entspannung auf einen niedrigeren Druck stattfindet und somit Wasser verdampft, das dann wiederum an den Kühlwasserrohren kondensiert und aufgefangen wird. Der Prozessablauf ist in Abbildung 10 dargestellt. Die maximale Anzahl der Stufen ist abhängig von dem maximal verfügbaren Temperaturgradienten. Die Obergrenze des Temperaturbereichs ist gegeben durch die mechanische Auslegung der Anlage, die Korrosionsbeständigkeit der verwendeten Werkstoffe und den vorhandenen Heizdampfdruck. Für den Temperaturbereich der letzten Stufe sind die Kühlwasser- und Umgebungstemperatur entscheidend. Das so gewonnene Destillat kann nun zu Trinkwasser weiterverarbeitet werden. Zurück bleibt eine konzentrierte Sole die in weiteren Schritten behandelt oder entsorgt wird.

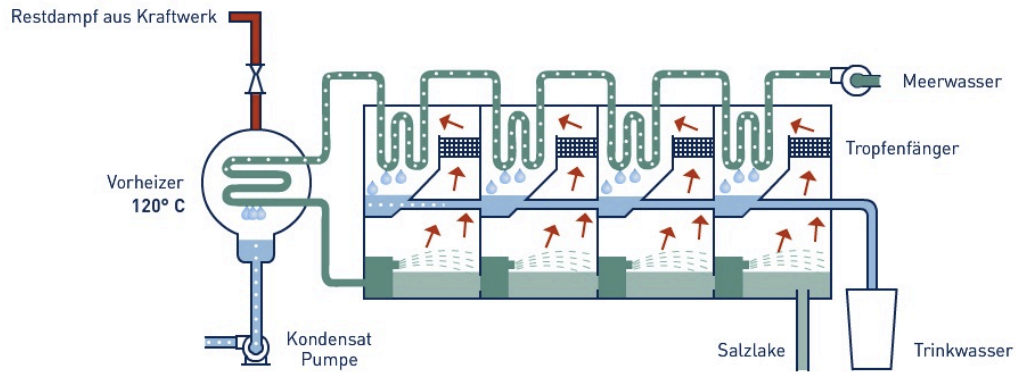


Abbildung 10: MSF Prozessablauf (schematisch)

(<http://www.dme-ev.de/online-seminar-deutsch/>, Stand: 16.01.2014)

2.1.4. Multi Effect Distillation

Wie schon bei der MSF wird auch bei der Multi Effect Distillation, zu Deutsch Vielfachverdampfung, das Salz durch Verdampfung vom Wasser getrennt. Das Funktionsprinzip der Multi Effect Distillation ist in Abbildung 11 dargestellt.

Heißer Restdampf, beispielsweise aus einem Kraftwerk, wird in die erste Kammer (den ersten Effekt) geleitet. Das zu entsalzende Wasser wird von außen auf die durch den Restdampf erhitzten Wärmetauscher Rohrbündel gesprüht, wodurch ein Teil direkt verdampft. Der entstandene Wasserdampf wird in einem Rohr gesammelt und in die nächste Kammer geführt. Auch hier wird nun erneut das zu entsalzende Wasser auf die durch den ersten Effekt aufgeheizte Rohrbündel gesprüht, wodurch wieder Wasser verdampft und der Dampf in den Rohrleitungen kondensiert. Das Kondensat wird über die Rohrleitung, in der es kondensiert ist, abgeführt und der entstandene Wasserdampf wird wieder in einem Rohr aufgefangen und in die nächste Kammer geleitet. Dieser Vorgang wird zwischen zehn und vierzehn mal wiederholt, bevor in der letzten Kammer der verbliebene Wasserdampf aus dem vorherigen Schritt dazu genutzt wird, das zu entsalzende Wasser für die erste Kammer aufzuheizen. Hierbei fungiert das zu entsalzende Wasser als Kühlwasser, um den Dampf zu kondensieren.

Anders als bei der MSF wird hier nur ein kleiner Teil des zu entsalzenden Wassers durch den Restdampf in der letzten Kammer erhitzt, wodurch Energie gespart werden kann. Nur für den ersten Effekt wird Energie aus einer externen Dampfquelle benötigt.

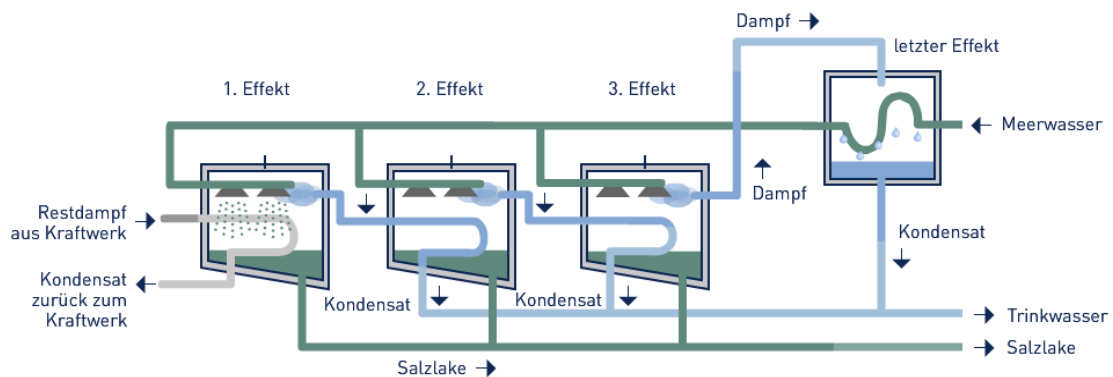


Abbildung 11: MED Prozessablauf (schematisch)

(<http://www.dme-ev.de/online-seminar-deutsch/>, Stand: 16.01.2014)

2.1.5. Vapour Compression

Die Vapour Compression (deutsch: Brüdenverdichtung) stellt eine Verbesserung der MED dar, da durch den Einsatz von Brüdenverdichtern der Energiebedarf reduziert werden kann. Hierbei wird durch die Verdichtung der mit Wasserdampf gesättigten Luft, auch Brüde genannt, ein Luftgemisch erzeugt, das einen höheren Druck und eine höhere Temperatur aufweist als die Brüde selbst (GNIELINSKI, MERSMANN, THURNER, 1993, S.22). Durch die Kompression der Brüden ändern sich das Volumen und die Temperatur. Das so entstandene Luftgemisch wird nun wieder als Heizdampf verwendet. Abhängig von der Art der Verdichtung wird unterschieden zwischen der thermischen und der mechanischen Brüdenverdichtung. Während bei der thermischen Brüdenverdichtung (TVC) die Brüde durch einen Dampfstrahlverdichter verdichtet wird, so wird bei der mechanischen Brüdenverdichtung (MVC) ein Kompressor benötigt, der unter Verwendung elektrischer Energie arbeitet.

Beide Techniken haben Vor- und Nachteile: der Dampfstrahlverdichter erfasst und verdichtet zwar nur einen Teil der Brüden, benötigt aber keine zusätzliche Energie, wohingegen der Kompressor elektrische Antriebsenergie benötigt, aber alle anfallenden Brüden verdichtet. Bei einer Verdichtung der Brüden mit einem Dampfstrahlverdichter vermischen sich die Produktdämpfe mit dem Treibdampf, weshalb diese Art der Verdichtung auf die Verarbeitung wässriger Lösungen beschränkt ist.

2.1.6. Gefrierverfahren

Wird salzhaltiges Wasser abgekühlt, so bilden sich ab einer gewissen Temperatur, die abhängig ist von den gelösten Stoffen im Wasser, Eiskristalle, die frei von Salzen sind. Das Gefrierverfahren macht sich die Existenz des eutektischen Punktes (vgl. 1.4.1) zu nutze und wird deshalb auch Eutectic Freeze Crystallization (EFC) genannt. In Abbildung 12 ist ein einfaches Phasendiagramm für Salzwasser dargestellt.

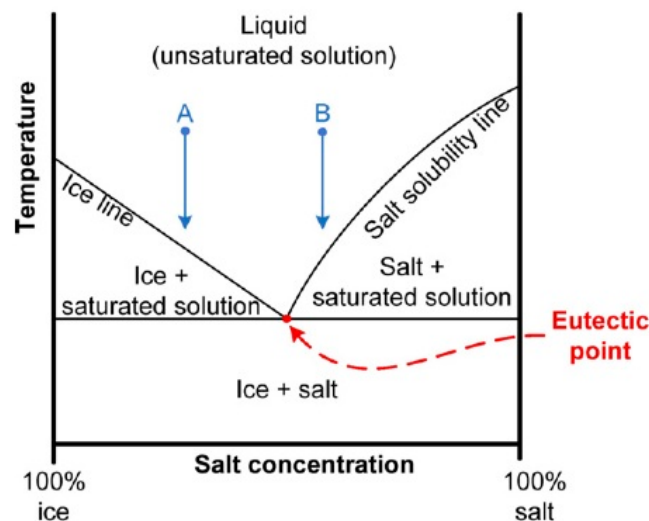


Abbildung 12: Phasendiagramm Salzwasser

(FERNÁNDEZ-TORRES et al., 2012)

Für den seltenen Fall, in dem die Konzentration des Salzwassers genau der eutektischen Konzentration entspricht, führt eine Abkühlung der Flüssigkeit auf die eutektische Temperatur zu einer gleichzeitigen Kristallisation von Eis und Salz, ohne einen Phasenübergang in die Zweiphasenmedien Salz und Flüssigkeit oder Eis und Flüssigkeit.

In der Praxis wird es allerdings äußerst selten vorkommen, dass die Lösung genau in der eutektischen Konzentration vorliegt. Meistens ist die Salzkonzentration höher oder niedriger als die der eutektischen Konzentration.

Bei einer niedrigeren Salzkonzentration wird bei dem Abkühlvorgang zunächst Eis auskristallisieren. Dadurch erhöht sich die Salzkonzentration in der Flüssigphase bis die eutektische Konzentration erreicht ist (Pfad A im Diagramm). Liegt die Salzkonzentration der Lösung über der eutektischen Konzentration, so wird bei einer Abkühlung Salz auskristallisieren und die Salzkonzentration der Lösung wird verringert bis die eutektische Konzentration erreicht wird (Pfad B im Diagramm). Ab diesem Punkt werden Eis- und Salzkristalle gleichermaßen gebildet.

Prozessablauf

Das Gefrierverfahren kann sehr effizient zur Trennung verschiedenster gelöster Stoffe eingesetzt werden. Das Rohwasser, das die gelösten Stoffe enthält, wird in den speziellen Kristallisator eingebracht, in dem bei der eutektischen Temperatur des spezifischen Systems Eis und Salz gleichzeitig in kristalliner Form ausfallen. Die unterschiedliche Dichte der drei nun im System vorhandenen Phasen (Eis, Salz und Rohwasser) wird zur Trennung der entstandenen Eis- und Salzkristalle verwendet. Das restliche Rohwasser wird dem Prozess erneut zugeführt, bis das Wasser gänzlich von den in ihm gelösten Substanzen getrennt ist. Auch hier lassen sich wieder drei verschiedene Prozessaufbauten unterscheiden:

Einstufige EFC

Hierbei wird ein Kristallisator mit einer konstanten Temperatur eingesetzt, in dem Eis- und Salzkristalle gleichzeitig gebildet werden. Dieser Aufbau führt allerdings bei einem Mehrkomponentenmix zu einer unvollständigen Entfernung der gelösten Salze, da bei der vorherrschenden Betriebstemperatur nicht alle gelösten Stoffe Kristalle bilden können. Das führt dazu, dass eine recht große Menge an konzentrierter Sole erzeugt wird (EFC, 2012 [1]).

Mehrstufige EFC

Bei der Mehrstufigen EFC werden mehrere Kristallisatoren hintereinander geschaltet von denen jeder mit einer anderen Betriebstemperatur arbeitet. Die verschiedenen gelösten Stoffe werden somit der Reihe nach aus der Sole extrahiert. Da jeder Kristallisator unter anderen Bedingungen arbeitet, ist es möglich, in jedem Kristallisator ein spezielles Salz abzuscheiden. Dadurch wird die Reinheit des entstandenen Salzes verbessert und die entstehende Abfallmenge minimiert (EFC, 2012 [1]).

EFC in Verbindung mit Vor- und Nachbehandlung

Manchmal ist es vorteilhaft, das Rohwasser zu behandeln, bevor es dem eigentlichen EFC-Prozess zugeführt wird. Beispielsweise kann das Rohwasser zunächst durch eine Umkehrosmoseanlage oder durch Verdampfung behandelt werden, wodurch sich die Menge der Sole reduziert, die dem Kristallisator zugeführt wird (EFC, 2012 [1]). Die Art der Behandlung ist aber immer von der Zusammensetzung des Rohwassers abhängig.

Vorteile der EFC gegenüber der herkömmlichen thermischen Entsalzungsmethoden sind unter anderem der Verzicht auf zusätzliche Chemikalien und die Produktion von hochreinem Wasser und Salz, die durch den Einsatz einer mehrstufigen EFC ermöglicht wird. Der größte Vorteil allerdings ist der geringere Energieverbrauch, da die Energie, die benötigt wird um Wasser zu verdampfen, deutlich höher ist als die Energie um Wasser zu gefrieren.

2.1.7. Membrandestillation

Die Membrandestillation stellt eine Mischtechnologie aus thermischen und membranbasierten Entsalzungsverfahren dar. Hierbei sind das Rohwasser und das Destillat durch eine mikroporöse, hydrophobe Membran getrennt. Diese semipermeable Membran ist nur durchlässig für Wasserdampf. Der Wasserdampf, der durch die Membran hindurch diffundiert, wird auf der Seite des Destillats von der Membran wegtransportiert und kondensiert als reines Wasser. Treibkraft der Membrandestillation ist eine Partialdampfdruckdifferenz, hervorgerufen durch eine Temperaturdifferenz. Durch das Erwärmen des Rohwassers erhöht sich der Wasserdampfpartialdruck auf der Seite des Rohwassers, wohingegen das

Permeat gekühlt wird, um den Wasserdampf zu kondensieren. Die entstehende Druckdifferenz treibt die gasförmigen Wassermoleküle durch die Membran hindurch (KOSCHIKOWSKI, 2011, S.28/29). Auch hier gibt es wieder verschiedene Möglichkeiten, den Wasserdampf durch die Membran hindurch zu befördern und zum Kondensieren zu bringen. In allen vier Varianten hat das Rohwasser direkten Kontakt mit der Membran (SETHI et al. 2006, S.38-48). Der Unterschied liegt in der Methodik, den Wasserdampf zu kondensieren. Hierbei wird zwischen der Direct-Contact MD (DCMD), der Air-Gap MD (AGMD), der Sweeping Gas MD (SWGMD) und der Vacuum MD (VD) unterschieden.

Direct-Contact MD

Die einfachste Methode ist die DCMD. Hierbei steht die Membran beidseitig mit Flüssigkeit in Kontakt. Die Kondensation des Wasserdampfs findet direkt in der flüssigen Phase des Permeats an der Membrangrenzschicht statt. Hier können relativ hohe Permeatströme erzielt werden, da nur die Membran den Stofftransport behindert. Allerdings entsteht durch den direkten Kontakt der Flüssigkeiten mit der Membran ein hoher Wärmeverlust, der zu Effizienzeinbußen führt.

Air-Gap MD

Bei diesem Aufbau hat das Permeat keinen direkten Kontakt mit der Membran. Der Wasserdampf gelangt durch die Membran hindurch, wird durch einen Luftspalt geleitet und an einer gekühlten Kondensationsfläche verflüssigt. Der Luftspalt dient als thermische Isolation um die Wärmeleitungsverluste zu reduzieren, stellt aber gleichzeitig einen Widerstand für den Stofftransport dar, wodurch die Permeatströme gegenüber der DCMD geringer sind.

Sweeping Gas MD

Der Aufbau der Sweeping Gas MD ähnelt dem der Air-Gap MD. Auch hier ist auf der Permeatseite der Membran ein Luftspalt. Durch diesen Luftspalt wird ein Gas geleitet, das den Wasserdampf von der Membran und aus dem Luftspalt entfernt. Die Kondensation findet in einem Kondensator außerhalb des Luftspaltes statt. Durch die erzwungene Strömung wird der Übergangswiderstand, der den Stofftransport hindert, reduziert.

Vacuum MD

Auch bei der Vacuum MD wird der entstandene Wasserdampf in einen Luftspalt hinter der Membran geführt. Durch einen Unterdruck hinter der Membran wird der Wasserdampf abgesaugt und in einem externen Kondensator verflüssigt.

2.2. Membranbasierte Entsalzungstechnologien

Die in der Wasseraufbereitung eingesetzten Membranen haben die Eigenschaft bestimmte Stoffe zurückzuhalten, während andere Stoffe durch die Membran hindurch diffundieren können. Je nach Porengröße der Membran wird zwischen der Mikrofiltration ($10\text{--}0,1\mu\text{m}$), der Ultrafiltration ($0,1\text{--}0,01\mu\text{m}$), der Nanofiltration ($0,01\text{--}0,001\mu\text{m}$) und der Hyperfiltration (Umkehrosmose; $0,001\text{--}0,0001\mu\text{m}$) unterschieden (MELIN, RAUTENBACH, 2004, S.301). Aufgrund der Porengröße und dem damit verbundenen hohen Rückhaltevermögen eignet sich die Umkehrosmose zur Behandlung von salzhaltigen Abwässern und der Produktion von Trinkwasser.

2.2.1. Umkehrosmose

Die Umkehrosmose oder Reverse Osmosis (RO) ist ein physikalisches Trennverfahren, um Wasser und gelöste Stoffe voneinander zu trennen. Grundlage der Umkehrosmose ist der natürliche Prozess des gerichteten Wassertransports durch eine semipermeable Membran auf Grund eines Konzentrationsunterschiedes. Dieser Prozess wird Osmose genannt (vgl. 1.3).

Im Gegensatz zu den bisher behandelten Verfahren zur Wasserentsalzung findet bei der Umkehrosmose

kein Phasenwechsel statt. Hierbei kommt eine semipermeable Membran zum Einsatz, um die im Wasser gelösten Bestandteile zurückzuhalten, während die Wassermoleküle hindurchdiffundieren können (Abbildung 13).

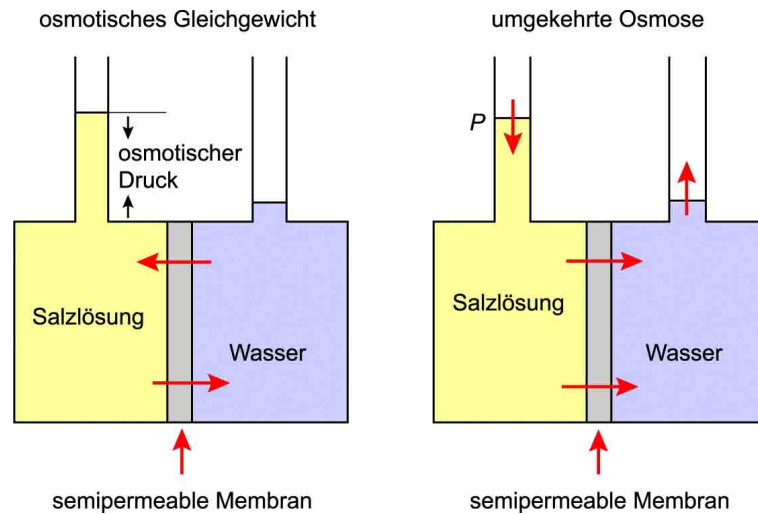
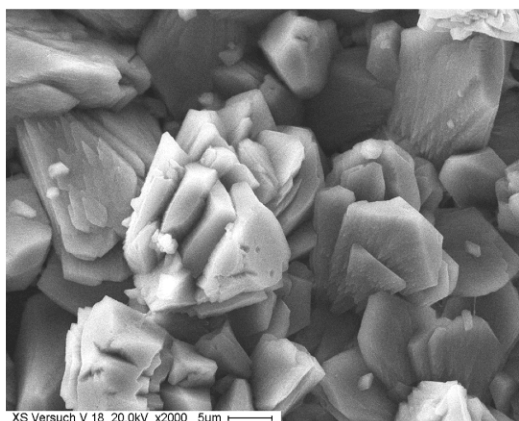


Abbildung 13: Umkehrosmose

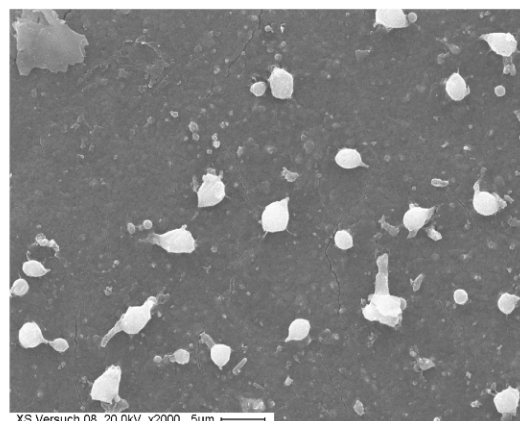
(<https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-21-00261>, Stand: 08.11.2013)

Über hohe Drücke wird der Prozess der natürlichen Osmose umgekehrt. Der Druck, der angelegt werden muss, um Wasser aus der konzentrierten Lösung durch die Membran zu drücken, muss größer sein als der osmotische Druck (vgl. 1.3). Grundsätzlich wird zwischen Hochdruckumkehrosmose (5 – 10 MPa, wie bei der Meerwasserentsalzung) und Niederdruckumkehrosmose (2 – 5 MPa, wie bei der Brackwasserentsalzung) unterschieden (FUMATECH). Mittlerweile ist es möglich, Umkehrosmoseanlagen herzustellen, die mit Arbeitsdrücken von 160 bar (16 MPa) und mehr betrieben werden. Herkömmliche Umkehrosmoseanlagen erreichen eine Ausbeute von 70% bis 80%. Grund hierfür sind die im Wasser gelösten Feststoffe. Während des Umkehrosmoseprozesses wird das Rohwasser unter Druck gesetzt und gegen eine semipermeable Membran gepresst. Hierdurch wird ein Teil des Wassers aus dem Rohwasser entfernt, wodurch sich die Konzentration der im Rohwasser gelösten Substanzen erhöht. Limitiert wird dieser Vorgang durch die im Wasser gelösten Teilchen. Mit zunehmender Konzentration der gelösten Teilchen lagern sich immer mehr dieser Partikel an die Membran. Diese verstopfen die Membran und verursachen einen höheren Energieverbrauch und somit Einbußen in der Effizienz der Anlage. Dieser Vorgang der Teilchenanlagerung und Krustenbildung an der Membran wird Scaling genannt. Probleme verursachen hier vor allem Silizium (SiO_4), Calciumkarbonat (CaCO_3), Calciumsulfat (CaSO_4), Bariumsulfat (BaSO_4) und Strontiumsulfat (SrSO_4) (LENNTECH) (VEOLIA WATER, 2010, S.156). Um die Leistung und die Produktivität der Anlage zu gewährleisten, muss das Anlagern dieser Teilchen an der Membran verhindert werden. Hierzu werden Chemikalien, sogenannte Antiscalants (Antibelagmittel), eingesetzt, die die Kristallbildung verhindern (GEBHARD, NIKOLAUS, RIPPERGER, 2012, S.169).

Salze bestehen aus einem Ionengitter, in dem sich Ionen regelmäßig räumlich anordnen. Die Antiscalants binden an die entstehenden Kristallstrukturen und verhindern somit das weitere Kristallwachstum. In Abbildung 14 ist die Belagbildung auf einer Membran links ohne und rechts mit Antiscalant dargestellt.



ohne Anti-Scalant



mit Anti-Scalant

Abbildung 14: Belagbildung auf einer Membran ohne und mit Antiscalant

(<http://www.aquakorin.de/membrananlagen/>, Stand: 18.01.2014)

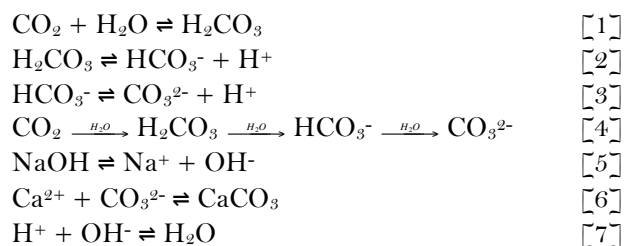
Die Menge an Salz, die sich in einem Liter Wasser lösen lässt, variiert von Salz zu Salz (vgl. 1.8). Während des Umkehrosmoseprozesses werden die Salze im Rohwasser mehr und mehr konzentriert. Überschreiten sie hierbei die Sättigungsgrenze, so bilden sich Kristalle, die sich auf den Oberflächen der Anlagen ablagern. Aus diesem Grund sollte es vermieden werden, die natürliche Sättigungsgrenze der gelösten Substanzen zu überschreiten.

Ein weiteres Problem bei dem Betrieb der Umkehrosmoseanlagen ist das Fouling. Während das Scaling die Krustenbildung durch Auskristallisation von Feststoffen beschreibt, ist mit Fouling die Ablagerung von ungelösten Komponenten oder suspendierten Stoffen gemeint.

Bedingt durch den Zusatz von Antiscalants entstehen kleinste Kristalle ($>0,1\mu\text{m}$). Calciumkarbonat (CaCO_3) beispielsweise formt im Beisein von Antiscalants Vaterit, eine instabile Form des Calciumkarbonats (GREENLEE et al., 2010, S.2958). Durch die Antiscalants werden diese kleinen Partikel an weiterem Kristallwachstum gehindert. Das hat zur Folge, dass sich die entstandenen Micropartikel in den Poren der Membran festsetzen und zu Effizienzeinbußen der Anlage führen. Mit Hilfe der Antiscalants ist es möglich, die Ausbeute der Umkehrosmoseanlagen zu steigern, da somit die Belagbildung gehemmt wird. Somit sind je nach Salinität des Rohwassers Ausbeuten von 50% bis 90% möglich.

Das Problem, das sich dabei ergibt sind die entstehenden Micropartikel ($>0,1\mu\text{m}$), da diese die Poren der Membran verstopfen. Eine hohe Zudosierung der Antiscalants führt zu Fouling (RAHARDIANTO et al., 2007, S.123) und somit zu Effizienzeinbußen der Anlage. Das Scaling- und Foulingpotential lässt sich durch den Zusatz chemischer Stoffe verlangsamen, aber nicht gänzlich verhindern. Um die Effizienz dieser Anlagen weiter zu steigern, müssen die belagbildenden Stoffe aus dem Wasser entfernt werden. Dazu wird das entstandene Konzentrat aus der Umkehrosmoseanlage abgeführt und die Belagbildner mittels pH-Anpassung entfernt.

Um Beispielsweise CaCO_3 aus der Sole zu entfernen, werden NaOH , CaOH und Na_2CO_3 eingesetzt. Die Wahl der eingesetzten Chemikalien ist abhängig von der Zusammensetzung des Rohwassers (RAHARDIANTO et al., 2007, S.129). Bei einer annähernden Gleichverteilung von Karbonaten zu Calcium ist eine Zudosierung von Natronlauge (NaOH) ausreichend, um Calciumkarbonat auszufällen. Nachfolgend sind die hierbei ablaufenden Reaktionen beschrieben (RAHARDIANTO et al., 2007, S.129):



Beim Lösen von CO_2 in Wasser entsteht Kohlensäure (H_2CO_3) (Gleichung [1]), die durch Abgabe von zwei Protonen (H^+) Karbonat-Ionen (CO_3^{2-}) bildet (Gleichungen [2] und [3]). Werden die Protonen nicht aus dem System entfernt und auch keine weiteren Protonen zugegeben, so befindet sich das System im Gleichgewicht und die Hin- und Rückreaktionen der Säure-Base-Reaktion laufen gleich schnell ab (Gleichung [4]). Durch die Zugabe von Natronlauge wird dieses Gleichgewicht gestört und die freien Protonen werden unter der Bildung von Wasser aufgebraucht (Gleichung [5] und [7]), wodurch es zu der Bildung freier Karbonat-Ionen kommt. Die gestiegene Konzentration freier Karbonat-Ionen führt zu einer Übersättigung im Bezug auf Calciumkarbonat. Durch die Fällung von Calciumkarbonat (Gleichung [6]) werden die freien Karbonat-Ionen aufgebraucht, was wiederum zu einer Deprotonierung von Kohlensäure führt (Gleichung [2] und [3]). Bedingt durch den Anstieg der Protonenkonzentration während der Fällungsreaktion sinkt der pH-Wert.

Im Anschluss an die Fällungsreaktion wird der pH-Wert auf 6 gesenkt, um die Löslichkeit des verbliebenen Calciumcarbonats zu erhöhen. Durch das Senken des pH-Wertes sind mehr Protonen im Wasser verfügbar, die mit den freien Karbonat-Ionen Hydrogenkarbonat (HCO_3^-) bilden. Das wiederum verringert die Anzahl der freien Karbonat-Ionen und somit das Bestreben Calciumkarbonat zu bilden.

Der Zusammenhang des pH-Wertes und der Fällung von Calcium-, Barium-, Strontium- und Magnesium-Ionen und die Fällung von Siliciumdioxid wurde unter anderem von GABELICH et al., 2007 untersucht. Diese Versuche haben gezeigt, dass die Fällung dieser Stoffe mit steigendem pH-Wert zunimmt (GABELICH et al., 2007, S.135). Durch die pH-Anpassung ist es möglich, die Krustenbildung während der Umkehrosmose zu verhindern. Mit Hilfe der Behandlung der Sole aus einer ersten Umkehrosmose mit dieser zwischengeschalteten chemischen Demineralisation ist es möglich, in einem zweistufigen Umkehrosmoseprozess eine Gesamtausbeute von bis zu 95% zu erreichen (GABELICH et al., 2007, S.137).

2.2.2. Elektrodialyse

Eine weitere Technologie zur Entsalzung von Wasser ist die Elektrodialyse (ED). Sie ist ein elektrochemisch getriebener Membranprozess, bei dem man sich die Ladung der im Wasser gelösten Ionen zu nutze macht. Anders als bei den bisherigen Entsalzungstechniken wird hier eine Entsalzung des Wassers durch den Transport von Anionen und Kationen durch eine Membran erreicht und nicht durch den Transport von Wassermolekülen aus dem Rohwasser. Bei diesem Prozess werden Membranen eingesetzt, die entweder für positiv geladene Ionen (Kationen) oder für negativ geladene Ionen (Anionen) durchlässig sind. Das bedeutet sie sind kationen- oder anionenselektiv. Eine kationenselektive Membran hält negative Ionen zurück und ist durchlässig für positive Ionen. Umgekehrt ist eine anionenselektive Membran durchlässig für negative Ionen und hält positiv geladene Ionen zurück. Diese Membranen werden alternierend in einem Modul eingebaut. Dadurch entstehen separate Zellen, die jeweils von einer Anionen- und einer Kationenaustauschermembran beschränkt werden. Diese Zellen befinden sich zwischen zwei Elektroden, an denen eine elektrische Gleichspannung anliegt. Bedingt durch diese Gleichspannung wandern die Anionen in Richtung der positiv geladenen Anode bis sie auf eine kationenselektive Membran treffen, von der sie zurückgehalten werden. Gleiches gilt für die Kationen. Sie wandern in Richtung der negativ geladenen Kathode, bis sie auf ihrem Weg von einer anionenselektiven Membran zurückgehalten werden. Der schematische Aufbau des Elektrodialyseprozesses ist in Abbildung 15 dargestellt.

Durch die Anordnung der Membranen werden die Ionen des Rohwassers in einigen Zellen aufkonzentriert (Konzentrat) und in anderen Zellen aus dem Rohwasser entfernt (Diluat). Das aufkonzentrierte Rohwasser zirkuliert bis zu einer gewissen Endkonzentration in diesem System, bevor es entfernt und durch frisches Rohwasser ersetzt wird.

Anders als bei den anderen bisher vorgestellten Entsalzungsverfahren werden bei der Elektrodialyse nur Ionen aus dem Wasser entfernt. Ungeladene Partikel wie beispielsweise Siliziumdioxid (SiO_2) werden bei der Elektrodialyse nicht aufkonzentriert. Dies hat den Vorteil, dass sich weniger Ablagerungen auf der Membran bilden und mit der Elektrodialyse Wässer mit höheren Silikatgehalten behandelt werden können, als es mit einer Umkehrosmoseanlage möglich ist. Deshalb werden die Umkehrosmose und die Elektrodialyse häufig gekoppelt.

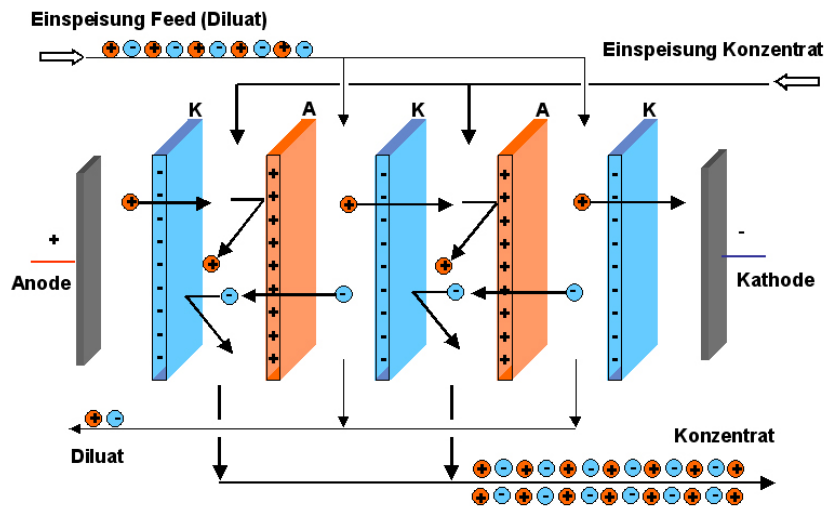


Abbildung 15: Elektrodialyseprozesses (schematisch)

(<http://www.osmo-membrane.de/de/verfahren/elektrodialyse.html>, Stand: 16.01.2014)

Während bei der Elektrodialyse die Membranen ohne Ausbau mit Hilfe der CIP-Reinigung (clean in place) unter Einsatz von Chemikalien gereinigt werden, ist es möglich, eine Reinigung ohne den Einsatz von Chemikalien durchzuführen. Hierzu wird die elektrische Gleichspannung drei bis vier Mal pro Stunde umgepolt, um das Scaling-Potential zu minimieren. Dieses Verfahren nennt sich Electrodialysis reversal (EDR). Durch die Umpolung der Gleichspannung wechselt auch die Wanderungsrichtung der Anionen und Kationen in den einzelnen Zellen. Die Ionen, die sich auf der Membranoberfläche gesammelt haben und diese somit verstopfen werden nun abgestoßen und bewegen sich in die entgegengesetzte Richtung wie zuvor. Somit wird das Scaling-Potential minimiert und die Lebenszeit der Membranen erhöht. Ein weiterer wichtiger Vorteil der EDR ist der Verzicht auf den Einsatz von Chemikalien, um das Scaling zu unterbinden (BUREAU OF RECLAMATION, 2010, S.2). Dadurch lassen sich auch hier Kosten sparen.

2.3. Kenngrößen

Um verschiedene Anlagen hinsichtlich ihrer Effizienz untereinander zu vergleichen, ist es nötig, mit Messgrößen zu arbeiten, die, unabhängig davon welcher Anlagentyp gebraucht wird, vergleichbar sind. Dafür stehen verschiedene Messgrößen zur Verfügung.

Recovery Ratio

Eine für alle Entsalzungsanlagen gängige Vergleichsgröße ist die Recovery Ratio (RR) oder Ausbeute. Sie gibt das Verhältnis von Destillat zu Rohwasser an (KOSCHIKOWSKI, 2011, S.14):

$$RR = \frac{m_{\text{Destillat}}}{m_{\text{Rohwasser}}}$$

Die RR kann maximal den Wert 1 annehmen. Ein Wert von 1 bedeutet, dass das Rohwasser komplett ausgetrocknet ist und die maximale Menge an Wasser gewonnen wurde. Die Rückstände des Rohwassers bleiben als Feststoffe zurück. Der RR wird entweder als einheitslose Kenngröße oder in % angegeben. Um das Ergebnis in % anzugeben, müsste das Ergebnis der obenstehenden Formel mit 100 multipliziert werden.

Konzentrationsfaktor

Auch der Konzentrationsfaktor CF (von engl. Concentration Factor) gibt einen Hinweis auf die Effizienz der Anlage. Er berechnet sich aus der Division der Konzentration der Sole x_s und der Konzentration des

Rohwassers x_R und ist somit einheitslos (WENZEL, 2013). Der CF ist immer größer eins, da dem Rohwasser Flüssigkeit entzogen wird und sich somit die Konzentration in der Sole erhöht.

$$CF = \frac{x_S}{x_R}$$

Der Konzentrationsfaktor ist ein Maß dafür, wie stark das Rohwasser einkonzentriert wurde und lässt sich nach Kenntnis der Ausbeute wie folgt berechnen:

$$CF = \frac{1}{1 - RR}$$

Allerdings ist bei einem Anlagenvergleich zu beachten, mit welcher Rohwasserkonzentration gearbeitet wird, da das Einkonzentrieren von Rohwasser mit steigendem x_R zunehmend schwieriger wird und die Energie, die nötig ist, um einen hohen Konzentrationsfaktor zu erreichen hierbei nicht berücksichtigt wird.

Salinität

Mit der Salinität S wird der Salzgehalt des Wassers beschrieben, der sich aus der Summe der im Wasser gelösten Salze zusammensetzt (KOSCHIKOWSKI, 2011, S.14). Sie berechnet sich aus der Division der Masse der im Wasser gelösten Salze m_{Salz} und der Wassermenge m_{Wasser} , in der das Salz gelöst war.

$$S = \frac{m_{\text{Salz}}}{m_{\text{Wasser}}}$$

Häufig verwendete Einheiten sind g/kg; ‰; ‰ oder ppm. Hierbei gilt: 1 g/kg \triangleq 1 ‰ \triangleq 10 ‰ \triangleq 10.000 ppm.

Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit eines Wassers ist definiert als die Fähigkeit, einen elektrischen Strom zu transportieren. Sie wird maßgeblich durch die im Wasser gelösten Ionen beeinflusst. In Tabelle 5 sind die Leitfähigkeiten verschiedener Wässer angegeben.

Leitfähigkeiten	
$\mu\text{S/cm}$	
Reinstwasser	0,01-0,0555
Destilliertes Wasser	2
Leitungswasser	300-540
Meerwasser	42.500

Tabelle 5: Leitfähigkeit von Wasser

(Eigen, nach <http://www.bio-planet.com/menu05/index.htm> und

<http://www.lenntech.de/anwendungen/prozess/demineralisiert/deionisiertes-demineralisiertes-wasser.htm>

Stand: 17.01.2014)

Da der tatsächliche Salzgehalt nur durch verdampfen einer Probe bestimmt werden kann, wird zur Bestimmung der Salinität häufig die elektrische Leitfähigkeit κ in Siemens/cm (S/cm; mS/cm; $\mu\text{S/cm}$) genutzt. Für einen Salzgehalt von $2 \leq S \leq 42$ g/kg lässt sich die Salinität nach folgender Gleichung bestimmen (STRAVISI, 1986, S.5; UNESCO, 1981):

$$S = 0,008 - 0,1692x + 25,3851x^2 + 14,0941x^3 - 7,0261x^4 + 2,7081x^5$$

mit $x = (K_{15})^{1/2}$

K_{15} stellt hierbei die auf 15°C normierte Leitfähigkeit dar. Bei der Berechnung dieses Wertes wird eine Standardleitfähigkeit κ_0 einer Kaliumchlorid-Lösung mit einem Massenanteil an Kaliumchlorid von 0,0324356 angenommen. Mit der Leitfähigkeit κ der Probe bei 15°C lässt sich die normierte Leitfähigkeit nach folgender Gleichung berechnen:

$$K_{15} = \frac{\kappa}{\kappa_0}$$

Per Definition entspricht ein Wert von $K_{15}=1$ der Salinität $S=35$ g/kg.

TDS

Die Qualität des Rohwassers oder des gewonnenen Destillats lässt sich über die Summe aller gelösten Feststoffe (Total Dissolved Solids kurz TDS) bestimmen. Dieser Wert gibt die Konzentration aller im Wasser gelösten Feststoffe an. Der TDS-Wert kann auf zwei verschiedenen Wegen bestimmt werden. Die genauere aber aufwendigere Methode ist die Verdampfung des Wassers und die Messung der Masse des Rückstandes. Näherungsweise lässt sich der TDS-Wert auch über die elektrische Leitfähigkeit bestimmen. Ist eine genaue Kenntnis des TDS-Werts erforderlich, so ist die Berechnung aus der elektrischen Leitfähigkeit nicht ratsam, da diese Methode mit zunehmendem Salzgehalt ungenau wird.

Spezifischen Energiebedarf

Die Effizienz einer thermischen Anlage ist stark abhängig von der Wärmerückgewinnung, da durch eine optimierte Wärmerückgewinnung der Energieverbrauch und somit die Kosten reduziert werden können.

Eine eindeutige Charakterisierung der Effizienz ist durch den spezifischen Energiebedarf SEC (von engl. Specific Energy Consumption) gegeben. Der SEC gibt an, wie viel Energie dem System zugeführt werden muss, um eine gewisse Menge an Destillat zu produzieren (WENZEL, 2013). Angegeben wird er beispielsweise in kWh/m³.

$$SEC = \frac{P_{Input}}{m_{Destillat}}$$

P_{Input} ist hierbei die zugeführte Energie und $m_{Destillat}$ die durch diese Energie erzeugte Menge an Destillat.

Gain Output Ratio

Der Gain Output Ratio (GOR) ist die wesentliche Kennzahl zur Beschreibung der Effizienz einer thermischen Entsalzungsanlage. Für MED- und MSF-Anlagen berechnet er sich aus dem Verhältnis von produzierter Destillatmenge zu der dafür notwendigen Menge an Heizdampf (KOSCHIKOWSKI, 2011, S.13).

$$GOR = \frac{m_{Destillat}}{m_{Heizdampf}}$$

Für die Membrandestillation errechnet sich der GOR wie folgt (KOSCHIKOWSKI, 2011, S.13):

$$GOR = \frac{m_{Destillat} \Delta h_v}{Q_{zu}}$$

Δh_v ist hierbei die spezifische Verdampfungsenergie, also die Energie, die nötig ist, um die Flüssigkeit von dem flüssigen in den gasförmigen Zustand zu überführen. Sie wird in kWh/kg angegeben und beträgt bei Wasser von 100 °C 2257 kJ/kg. Q_{zu} ist die Wärmemenge, die der Anlage zugeführt wird, und hat die Einheit kWh.

3. Zero Liquid Discharge

Umweltschutzaspekte und in ihrer Folge strengere Gesetze über die Einleitung von Abwässern sowie gestiegenen Kosten für die Entsorgung von konzentrierter Sole lassen die Nachfrage nach einer Abwasserbehandlung steigen, bei der die Abwassermenge auf ein Minimum reduziert wird. Dies gilt vor allem in den großen Industriezweigen wie dem Energiesektor, in Raffinerien, dem Bergbau, der Papierproduktion und in anderen chemischen Prozessen.

Die Nachfrage nach Frischwasser steigt mit der wachsenden Bevölkerung und die Wasserknappheit ist noch immer ein globales Problem. Vor allem die Nachfrage nach Trinkwasser, Bewässerungswasser für die Landwirtschaft und für industrielle Anwendungen steigt immer weiter an. Mit der Möglichkeit der Wasserentsalzung im großen Stil entstand die Möglichkeit, die großen, bisher fast ungenutzten Salzwasserreserven zu nutzen, um die Wasserknappheit zu lindern.

Ebenso produziert die Industrie große Mengen an Salzwasser und verschiedenste Solen, die einer Behandlung bedürfen. In fast allen Industriezweigen fallen Prozessabwässer an, deren Menge und chemische Zusammensetzung stark von dem betrachteten Industriezweig abhängig ist. Dieses Abwasser muss behandelt werden, bevor es wieder in die Umwelt entlassen oder in den Prozesskreislauf rückgeführt wird.

Der Gedanke hinter dem Zero Liquid Discharge ist keineswegs neu. Schon vor 1990 wurden riesige Verdampfungsbecken eingesetzt um das Kühlwasser großer Industrieanlagen auf natürlichem Wege verdampfen zu lassen und um die Entsorgungskosten zu minimieren. Das Hauptproblem hierbei allerdings ist der permanente Wasserverlust an die Umwelt. Außerdem musste der Rückstand aus dem Verdampfungsbecken regelmäßig entfernt und meist teuer entsorgt werden.

Auch bei der Entsalzung selbst fallen bisher immer hochkonzentrierte Solen an, deren Entsorgung teuer und deren Umweltschadenspotential hoch ist. Mit den limitierten Möglichkeiten der Deponierung solcher Gefahrenstoffe und den steigenden Kosten für Energie und Rohstoffe steigt die Nachfrage nach Lösungen zur Maximierung der Frischwasserausbeute und der Rohstoffrückgewinnung. Somit war der Markt geschaffen für eine Technik, bei der kein flüssiger Abfall anfällt, die Wasserausbeute ein Maximum erreicht und es möglich ist, die im Wasser gelösten Stoffe zurückzugewinnen – Zero Liquid Discharge.

Der Begriff Zero Liquid Discharge stammt aus der thermischen Entsalzung und meint eine Aufkonzentration des Rohwassers bis nur die Produkte Salzschlamm und Destillat übrig bleiben. Somit wird die Frischwasserausbeute maximiert und die Abfallmenge, die gleichzeitig eine neue Ressource darstellt, minimiert, da der Salzschlamm je nach Rohwasserzusammensetzung verschiedenste Stoffe enthalten kann, die eine wirtschaftliche Nutzung zulassen.

Der Grundgedanke des ZLD ist die gänzliche Vermeidung von Abwässern zur Umwelt- und Ressourcenschonung. Zero Liquid Discharge kann auf verschiedenen Wegen erreicht werden. Speziell in ariden Gebieten, in denen Wassermangel vorherrscht und es nötig ist, aus dem vorhandenen Rohwasser das Maximum an verwertbarem Destillat zu erzeugen, spielt die ZLD-Technik eine wichtige Rolle.

Zwei Faktoren beeinflussen hier die Entwicklung entscheidend. Zum einen der Umweltaspekt: Das Einleiten von konzentrierter Sole in Gewässer oder ihre Versickerung in Sickerbrunnen ist streng reglementiert und die Entsorgung von konzentrierter Sole ist teuer. In Deutschland wird dies insbesondere geregelt durch das Wasserhaushaltsgesetz (WHG) und die Abwasserverwaltungsvorschrift (AbwasserVwV). Zum anderen spielt der kommerzielle Aspekt eine immer größere Rolle: Die Rohstoffe werden knapper und zunehmend teurer. Unter Umständen lohnt es sich, aus Prozesswässern oder Solen die gelösten Stoffe zurückzugewinnen, um sie zu nutzen oder gewinnbringend weiter zu verkaufen. Dieser Aspekt ist letztlich preisgesteuert und wird dann in Betracht gezogen, wenn die Preise für Rohstoffe teurer sind als deren Rückgewinnung aus der Sole.

Ein Problem allerdings, das sich bei der Auswahl der Methode eines ZLD-Prozesses ergibt, ist das Fehlen einer einheitlichen Definition. Derzeit existiert keine Norm oder Definition für den Begriff Zero Liquid Discharge. Einige Firmen wie beispielsweise die GEA Messo PT (vgl. 3.2) definieren den ZLD-Prozess so, dass lediglich die Endprodukte Kondensat und Feststoff das System verlassen. Eine Restfeuchte in dem Feststoff wird hier akzeptiert. Ein möglicher Test hierzu ist der Filterpenetrationstest. Der Feststoff wird in einen Filter gegeben und einige Zeit ruhen gelassen. Bilden sich hierbei keine Wassertropfen, so handelt

es sich um das Produkt eines ZLD-Prozesses. Doch auch dieser Test kann unterschiedlich gehandhabt werden. Wird der Filter beispielsweise mit Filterpapier ausgelegt, so saugt das Papier zunächst Feuchtigkeit auf, bevor es überhaupt zu einer Tropfenbildung kommen kann. Durch das Fehlen einer Definition oder Norm wird der Begriff Zero Liquid Discharge häufig für Prozesse mit sehr hohen Ausbeuten (>90%) genutzt, bei denen allerdings gleichwohl Abfall in flüssiger Form anfällt.

3.1. Aufbau

Konventionelle ZLD-Anlagen bestehen grundsätzlich aus einem Verdampfer und einem Kristallisator. Sie sind somit thermische Anlagen. Doch mittlerweile ist es auch mittels Membrantechnologie und anderen nichtthermischen Verfahren möglich, eine Ausbeute von über 90% zu erreichen.

Das Rohwasser wird, wenn nötig nach einer Vorbehandlung, dem Verdampfer zugeführt, in dem es einkonzentriert wird. Bei diesem Prozess wird das Rohwasser erwärmt, wodurch ein Teil des Wassers verdampft. Die konzentrierte Sole gelangt von dort in den Kristallisator, in dem unter erneutem Verdampfen Kristalle gebildet werden. Um die gebildeten Kristalle aus der restlichen Lösung zu extrahieren, wird eine Zentrifuge oder Filterpresse eingesetzt. Die hier anfallende Flüssigkeit wird dem Kristallisator erneut zugeführt, um weiter konzentriert zu werden.

In vielen Fällen ist es sinnvoll, der ZLD-Anlage eine Stufe vorzuschalten, in der die zu behandelnde Wassermenge zunächst reduziert wird, um Energie und somit Kosten zu sparen. Meist werden dazu herkömmliche Membranverfahren (Mikrofiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration, Umkehrosmose) eingesetzt, von denen die Umkehrosmose am häufigsten Anwendung findet, da dadurch schon vorab sehr reines Wasser gewonnen werden kann.

3.1.1. Verdampfer

Ein Hauptbestandteil der thermischen ZLD-Anlagen ist der Verdampfer. Er hat die Funktion, einen Teil des Rohwassers unter Wärmezufuhr zu verdampfen und somit Destillat zu erzeugen. Verdampfer werden eingesetzt, wenn eine hohe Aufkonzentrierung erforderlich ist. Es gibt eine Vielzahl an Bauarten, von denen die am Häufigsten genutzten nachfolgend kurz vorgestellt werden.

Fallfilmverdampfer

Das Rohwasser wird zunächst in einem Wärmetauscher bis zum Siedepunkt erwärmt und durchläuft im Anschluss daran einen Entlüfter, der nichtkondensierbare Gase wie beispielsweise Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff aus dem aufgeheizten Rohwasser entfernt. Das heiße Rohwasser wird dann in einen Sammelbehälter geleitet, in dem es mit der rezirkulierten Sole gemischt wird. Dieses Gemisch wird mit Hilfe einer Pumpe nach oben gepumpt, von wo aus es in einem dünnen Film auf der Innenseite der Wärmetauscherrohre nach unten fließt. Dabei verdampft ein Teil des Wassers. Der nicht verdampfte Teil des Gemisches durchläuft den Kreislauf erneut, während der Wasserdampf einen Tropfenfänger passiert und im Anschluss daran verdichtet wird, wodurch er sich erwärmt. Der verdichtete Wasserdampf wird dann auf die Außenseite der Wärmetauscherrohre geleitet. Dort kondensiert der Wasserdampf wieder zu destilliertem Wasser und gibt dabei seine latente Wärme an die kühlere, im Inneren der Rohre fließende Sole ab, wodurch diese wieder verdampft. Das so entstandene Destillat wird

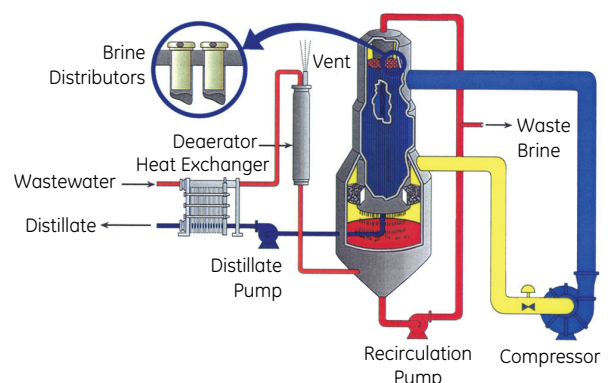


Abbildung 16: Fallfilmverdampfer

(GE WATER & PROCESS TECHNOLOGIES, 2010)

zurück zum Ausgangspunkt des Prozesses geleitet und gibt dort in dem Wärmetauscher seine Wärme an das Rohwasser ab (GE POWER & WATER, 2011). Dieser Prozess ist in Abbildung 16 dargestellt.

Steigrohrverdampfer

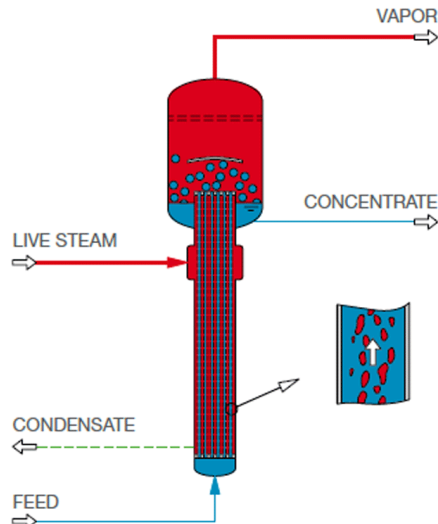


Abbildung 17: Steigrohrverdampfer

(http://www.evatherm.com/de/technologien/steigrohr_verdampfer.php, Stand: 16.01.2014)

Abbildung 17 zeigt den vereinfachten Aufbau eines Steigrohrverdampfers. Das Rohwasser wird durch den unteren Teil des Systems eingespeist und dort durch ein Heizmedium erhitzt, bis es zu sieden beginnt. Das Wasser beginnt zu verdampfen. Durch den aufsteigenden Wasserdampf entsteht eine treibende Kraft nach oben, die dazu führt, dass das heiße Rohwasser in den Rohren aufsteigt (GNIELINSKI, MERSMANN, THURNER, 1993, S.36). Gleichzeitig entsteht immer mehr Wasserdampf, der die verbleibende Flüssigkeit in einem dünnen Film an die Rohrwände presst und es somit zum Aufsteigen zwingt. Bedingt durch den gleichzeitigen Aufstieg von Wasserdampf und Flüssigkeit entsteht eine turbulente Strömung. Dieser Effekt ist hilfreich bei dem Verdampfungsvorgang hochviskoser Flüssigkeiten oder bei Flüssigkeiten mit einer starken Neigung der Belagsbildung. Die Trennung des Gas-Flüssigkeitgemischs erfolgt graviativ. Nachdem das Gemisch das Ende des Rohres erreicht hat, steigt der Wasserdampf weiter auf, während die Flüssigkeit aus den Rohren austritt und als gesammeltes Konzentrat abgeführt oder wieder in den Kreislauf eingebracht wird. Der Wasserdampf kondensiert und wird so wieder zu nutzbarem Wasser.

Zwangsumlaufverdampfer

Zwangsumlaufverdampfer werden dann eingesetzt, wenn das Sieden der Flüssigkeit wegen ihrer charakteristischen Eigenschaften (Fouling, Scaling) vermieden werden muss, um die Effizienz der Anlage nicht unnötig zu beeinträchtigen. Die Flüssigkeit wird mittels einer Pumpe durch das System gepumpt. Die zirkulierende Flüssigkeit wird durch einen Wärmetauscher geleitet, in dem sie auf eine Temperatur erhitzt wird, die über ihrer normalen Siedetemperatur liegt. Hierzu herrscht in dem Wärmetauscher ein Druck größer als der Siededruck der Flüssigkeit. Anschließend wird die überhitzte Flüssigkeit in einen Abscheidebehälter geleitet, in dem gegenüber dem Wärmetauscher ein geringerer Druck herrscht. Bedingt durch den geringeren Druck verdampft ein Teil der Flüssigkeit schlagartig (vgl. 2.1.3). Der nicht verdampfte Teil der Flüssigkeit wird wiederholt durch den Wärmetauscher geleitet und bei jedem Durchgang erneut einige Grad Celsius erhitzt, um dann wieder einen Teil in dem Abscheidebehälter verdampfen zu lassen. Um eine gute Wärmeübertragung innerhalb des Wärmetauschers zu gewährleisten ist es notwendig einen hohen Rezirkulationsfluss aufrecht zu erhalten. Dies ist bei der Bemessung der Pumpen und Rohrsysteme zu beachten. Aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeit findet nur eine geringe Belagsbildung im Wärmetauscher statt. Ebenfalls von Vorteil ist die Trennung von Heiz- und Abscheidevorrichtung, wodurch die Belagsbildung am Wärmetauscher minimiert wird.

Wird der Zwangsumlaufverdampfer mit speziellen Abscheidekonstruktionen gekoppelt, so eignet er sich als Kristallisationsverdampfer für salzhaltige Lösungen. Im Folgenden wird näher auf die Kristallisatoren eingegangen.

3.1.2. Kristallisator

Das Grundprinzip der Kristallisation ist eine Übersättigung der Sole, wodurch Kristalle gebildet werden. Nachdem das Rohwasser mittels einer Verdampfung einkonzentriert wurde, wird die konzentrierte Sole dem Kristallisator zugeführt. Er hat die Aufgabe, eine Übersättigung der Sole zu erreichen und somit Kristalle auszufällen, um dabei Wasser aus der Sole zu gewinnen. Eine Übersättigung lässt sich durch Verdampfen des Lösungsmittels oder durch Abkühlen erreichen. Bei der Verdampfung ist es energetisch

sinnvoll, bei niedrigeren Drücken zu arbeiten, da das Wasser somit bei geringeren Temperaturen verdampft. Dieser Vorgang, bei dem die Entspannungsverdampfung (vgl. 2.1.3) genutzt wird, nennt man Vakuumverdampfung. Bei den bisher genannten Vorgängen werden Kristalle gebildet, in dem der gelöste Stoff in der Lösung übersättigt wird und somit Kristalle bildet. Eine andere Möglichkeit ist das Ausfrieren des Lösungsmittels, um die gelösten Stoffe aufzukonzentrieren. Dieses Verfahren wird Gefrierkristallisation genannt (vgl. Punkt 2.1.6).

Auch bei der Verdampfungskristallisation gibt es verschiedene Bauarten und Methoden. Am häufigsten wird der Kristallisator mit einem Zwangsumlauf eingesetzt, dessen Funktionsweise hier kurz erläutert werden sollen.

Verdampfungskristallisation

Die bekannteste und am häufigsten eingesetzte Kristallisationsmethode ist die Verdampfungskristallisation. Diese Anlagen ähneln in ihrem Aufbau sehr stark einem Zwangsumlaufverdampfer und arbeiten bei Atmosphärendruck oder im Niedrigvakuumbereich. Es ist möglich, die Anlagen mit nur einem oder mehreren Effekten zu betreiben, wobei häufig eine thermische oder mechanische Brüdenverdichtung (vgl. 2.1.5) Anwendung findet, um Energie zurückzugewinnen und somit einzusparen. In Abbildung 18 ist ein Zwangsumlaufkristallisator (Forced Circulation Crystallizer oder kurz FCC) mit Brüdenverdichtung abgebildet.

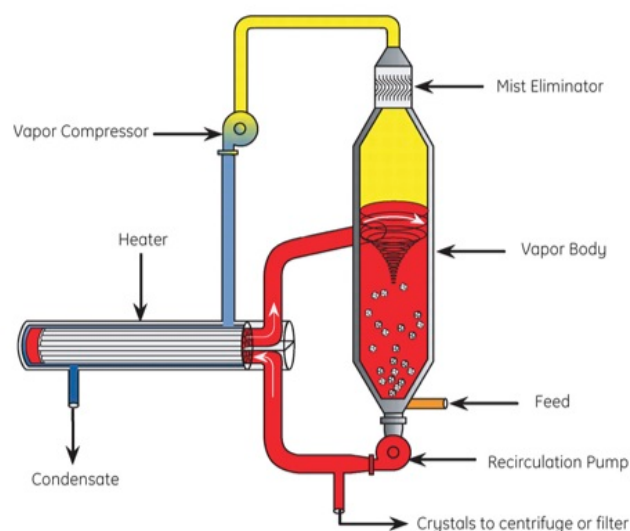


Abbildung 18: Zwangsumlaufkristallisator

(GE WATER & PROCESS TECHNOLOGIES, 2010)

Die zu behandelnde Sole aus dem Verdampfer wird hier in die Wärmetauscherrohre geleitet, die in diesem Beispiel mit Heizdampf betrieben werden. Da die Rohre komplett geflutet werden, steht die erhitzte Flüssigkeit unter Druck und kann somit nicht siedend, wodurch die Gefahr des Scalings in den Rohren verhindert wird. Im Anschluss daran wird die aufgeheizte Sole in den Verdampfungskessel geleitet, in dem ein Teil der Sole verdampft und sich Kristalle bilden. Der Großteil der aufgeheizten, aber nicht verdampften Sole wird in den Wärmetauscher zurückgeführt und durchläuft den Prozess erneut. Ein geringer Anteil der Sole wird zusammen mit den gebildeten Kristallen ($<0,6$ mm) abgezogen, um in einer Zentrifuge oder Filterpresse die entstandenen Kristalle von dem restlichen Wasser zu trennen. Auch die hierbei abgetrennte Flüssigkeit wird wieder in den Kristallisationskreislauf zurückgeführt.

Wird die Abscheidevorrichtung der Kristalle mit Leit- und Umlenkbleichen ausgestattet, so ist es möglich, die Kristalle der Größe nach zu trennen. Kleine ungewollte oder unbrauchbare Kristalle werden durch die Gravitation von den größeren Kristallen getrennt. Die kleinen Partikel werden zusammen mit der nicht verdunsteten Sole wieder in den Kristallisator zurückgeführt. Somit ist es möglich, große Kristalle

(<2,5mm) zu produzieren und eine hohe Ausbeute zu erreichen. Diesen Typ der Kristallisatoren nennt man DTB²-Kristallisator. Sind größere Kristalle gewünscht, so wird der Fließbett- oder OSLO-Kristallisator eingesetzt. Durch den Verzicht auf eine internen Pumpe werden die entstandenen Kristalle nicht beschädigt oder in kleinere Kristalle zerschlagen, wodurch eine Kristallgröße <6 mm erreicht werden kann.

Theoretisch können mit einer Verdampfung alle in einer Flüssigkeit gelösten Stoffe komplett von dem Wasser getrennt werden. Vorteilhaft ist außerdem die hohe Qualität des dabei entstehenden destillierten Wassers und die Produktion eines stabilen Feststoffes, der weiterverarbeitet oder deponiert werden kann. Die erste Stufe des Verdampfungsprozesses ist meistens die Flockung. Da die Absetzzeiten der Wasserinhaltsstoffe mit einem Durchmesser kleiner als 0,5 µm nicht in einem wirtschaftlich vertretbaren Zeitrahmen zu erreichen sind, wird hier mit Chemikalien nachgeholfen. Durch die Zugabe von Flockungsmitteln (z.B. Aluminiumsulfat, Eisen-III-Chlorid) wird eine Entstabilisierung der Teilchenoberflächen erreicht. Die Stabilität der Teilchen beruht auf den Abstoßungskräften, hervorgerufen durch gleichgesinnte, meist negative Teilchenladung. Durch diese Abstoßungskräfte können sich keine größeren Partikel bilden, die sich schneller absetzen würden. Mit der Zugabe der Flockungsmittel werden diese Abstoßungskräfte aufgehoben. Nachdem die Abstoßungskräfte aufgehoben wurden, lagern sich die Feststoffteilchen aneinander (Koagulation) und verknüpfen sich untereinander zu größeren Teilchen (Flocculation) (URBAN, 2012), die sich schneller absetzen. Über eine pH-Anpassung werden die Hydrogencarbonate (HCO_3^-) neutralisiert (vgl. 2.2.1). Zusätzlich werden auch hier Antiscalants eingesetzt, um die Verkrustung durch Calciumcarbonat in den Wärmetauschern zu vermeiden. Dem vorbehandelten Wasser wird das bei der Neutralisierung der Härtebildner entstandene Kohlenstoffdioxid und andere nicht kondensierbare Gase entzogen, um Korrosion in dem Verdampfer zu vermeiden. Nach diesen Vorbehandlungsschritten gelangt das Rohwasser in den Verdampfer (in der Regel wird hier ein Fallfilmverdampfer eingesetzt), in dem ein Großteil des Wassers verdampft. Zur Steigerung der Effizienz wird eine mechanische Brüdenverdichtung (vgl. 2.1.5) eingesetzt, die die Verdampfungswärme (latente Wärme) nutzt, um das Rohwasser zu erwärmen und um einen Teil der Energie zurückzugewinnen, die für das Erwärmen des Wassers benötigt wurde. Zur Erzeugung eines Kubikmeters Wasser mit einem solchen Prozess benötigt der mechanische Brüdenverdichter zwischen 18 und 35 kWh elektrische Leistung (SHAW, 2011, S.57).

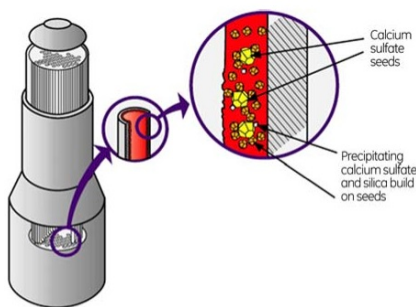


Abbildung 19: Seeded Slurry Prozess

(GE WATER & PROCESS TECHNOLOGIES, 2010)

Um die Belagbildung durch Calciumsulfat und Siliciumdioxid (normalerweise zwischen 2.000 und 16.000 ppm TDS) zu vermeiden kann der sogenannte Seeded Slurry Process genutzt werden (Abbildung 19). Bei Beginn des Aufheizens werden Calciumsulfatpartikel in die konzentrierte Sole hinzugegeben. An diesen „Seeds“ lagern sich nun die Calciumsulfat- und Siliciumdioxidpartikel an. Sie bleiben somit in der Lösung, ohne an den Anlagenteilen eine Kruste zu bilden.

Der Fallfilmverdampfer wird zur Reduzierung des zu behandelnden Wassers benutzt, nicht aber zur Kristallisation der im Wasser gelösten Salze. Die Kristallisation der gelösten Salze findet in einem Zwangsumlaufkristallisator (vgl. 3.1.2) statt. Dieser wird durch eine externe Dampfquelle betrieben, da sich bedingt durch die hohen Konzentrationen der im Wasser gelösten Stoffe der Siedepunkt erhöht (vgl. 1.5) und somit mehr Energie benötigt wird, um das restliche Wasser zu verdampfen.

Mit einem Fallfilmverdampfer ist es bei den meisten Abwässern mit 1% bis 5% Gew.% gelöster Feststoffe relativ einfach, 75% bis 95% des Wassers aus dem Rohwasser zu entfernen. Sind gut lösliche Salze (Chloride, Nitrate) in dem Rohwasser vorhanden, so ist es schwierig, die letzten 5% bis 25% des Wassers zu verdampfen (SHAW, 2011, S.58). Hierfür sind weitere Verfahren nötig.

² aus dem Englischen: Draft Tube Baffle Crystallizer Leitrohrkristallisator (HOFMANN, 2004)

Calciumchlorid (CaCl_2) beispielsweise hat eine sehr gute Löslichkeit in Wasser bei hohen Temperaturen (Abbildung 20).

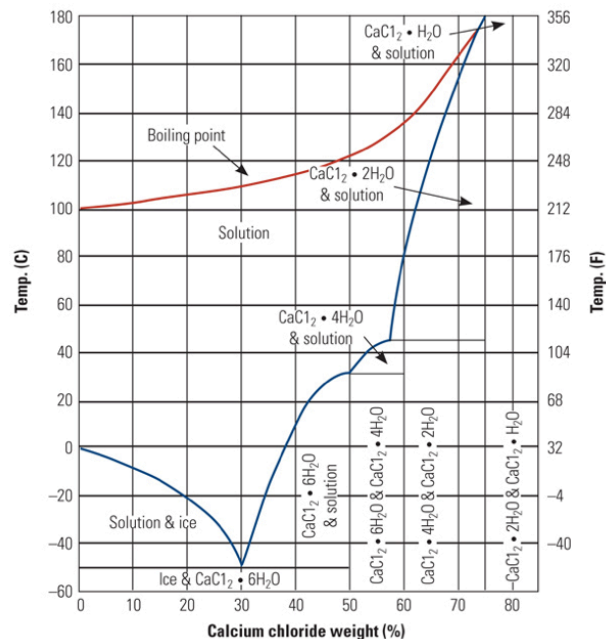


Abbildung 20: Zusammenhang zwischen der Löslichkeit einer reinen Calciumchloridlösung und der Siedetemperatur bei 1013hPa

(SHAW, 2011)

Abbildung 20 zeigt, dass mit steigender CaCl_2 -Konzentration auch die Siedetemperatur steigt. Außerdem ist aus der Abbildung 20 zu erkennen, dass eine gesättigte CaCl_2 -Lösung eine Siedetemperatur von fast $176,7^\circ\text{C}$ erreicht. Das entspricht einer Siedepunkterhöhung von $76,7^\circ\text{C}$. Das Problem bei diesen hohen Temperaturen ist die Freisetzung von Salzsäure (HCl) durch die Hydrolyse von Calciumchlorid (CaCl_2), Magnesiumchlorid (MgCl_2) und Ammoniumchlorid (NH_4Cl). Diese greift die Materialien des Verdampferkessels an (SHAW, 2011, S.58), weshalb die Materialien für den Verdampferkessels sorgfältig ausgewählt werden müssen. Materialien, die diesen Temperaturen und Konzentrationen standhalten können, sind sehr teuer. Der Einsatz von Kristallisatoren in ZLD-Anlagen wirft daher häufig ökonomische Problem auf.

Um die Kosten einer solchen Anlage zu senken, ist es von Vorteil, eine Vorbehandlung des Rohwassers vorzuschalten, in der dem Rohwasser die Magnesium- und Calciumionen entzogen werden. Dies geschieht durch eine chemische Enthärtung, wodurch Calciumcarbonat und Magnesiumhydroxid ausfallen und somit eine Enthärtung des Wassers erreicht wird. Dem so behandelte Wasser können, mit Hilfe von Ionenaustauschern, die verbliebenen Magnesium- und Calciumionen entzogen werden. Durch diesen Prozess werden die Magnesium- und Calciumionen entfernt und durch Natriumionen ersetzt. Im Anschluss an diese Vorbehandlung wird auch hier ein Fallfilmverdampfer und ein Zwangsumlaufkristallisator eingesetzt, um das Wasser aus der Sole zu verdampfen. Hierbei kristallisiert Natriumchlorid (NaCl) bei deutlich niedrigeren Temperaturen und Konzentrationen als es bei Calciumchlorid der Fall ist. Nachteile dieses Prozesses sind die zusätzlichen Kosten für die benötigte Ausrüstung und die benötigten Chemikalien. Andererseits ist es somit möglich, günstigere Materialien für die Rohrleitungen und den Kristallisator zu verwenden (SHAW, 2011, S.60).

Eine weitere Verbesserung des herkömmlichen ZLD-Systems ist durch die Nutzung niedrigerer Drücke möglich. Wird der Verdampfer bei geringeren Drücken betrieben, so verdampft das Wasser bei geringeren Temperaturen (vgl. 1.5). Betrachtet man das Phasendiagramm einer reinen Calciumchlorid-Lösung

(Abbildung 20), so ist festzustellen, dass sich verschiedene hydratisierte Salze aus dieser Lösung bilden können. Die Konzentration, bei der sich diese Salze bilden, nimmt mit der Temperatur ab. Calciumchlorid-Dihydrat beispielsweise bildet sich bei 176,7°C und 75% Gew.%. Bei 46°C kristallisiert es schon bei einer Konzentration von 56% Gew.% (SHAW, 2011, S.60).

Der Betrieb bei niedrigen Temperaturen hat mehrere Vorteile. Die Gefahr der Säurebildung bei hohen Chlorid-Konzentrationen wird reduziert. Dies ermöglicht den Einsatz weniger teurer Materialien für die Rohrleitungen und den Verdampfungskessel des Kristallisators. Außerdem wird durch die niedrigen Temperaturen die Vorbehandlung der Sole für den ZLD-Prozess überflüssig. Das wiederum reduziert die Kosten.

Diese Vorteile macht sich der CoLD-Prozess (Crystallization of high-solubility salts at Low temperature and Deep vacuum) der Firma HPD, ein Unternehmen der Veolia Water Solutions & Technologies, zu nutze. Es ist der bisher einzige Prozess, der es möglich macht, hoch lösliche Salze wie Chloride und Nitrate direkt zu kristallisieren (SHAW, 2011, S.62). Die direkte Kristallisation von Calciumchlorid, Magnesiumchlorid und Ammoniumchlorid macht die Vorbehandlung mittels teurer Chemikalien überflüssig, die dazu dienen die Calcium-, Magnesium- und Ammoniumionen durch Natriumionen zu ersetzen, um Feststoffe auszukristallisieren. Der CoLD-Prozess ist in Abbildung 21 dargestellt.

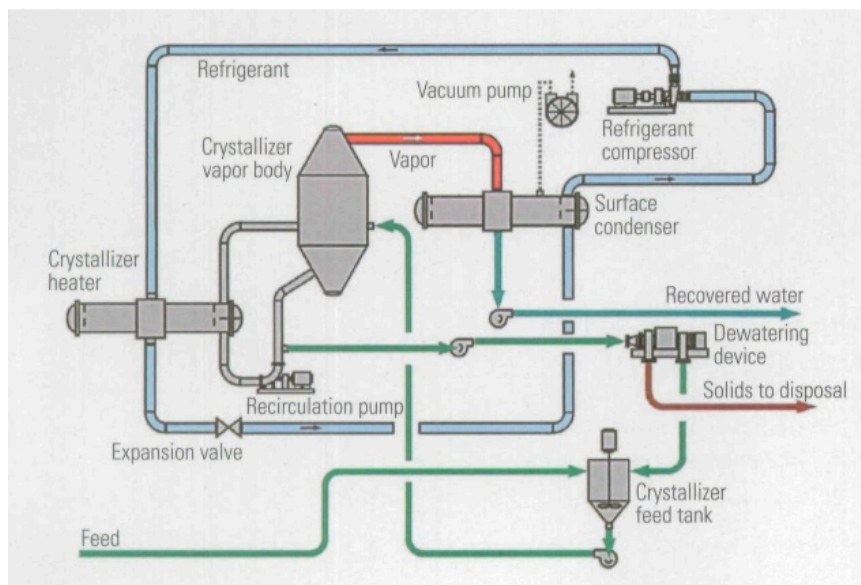


Abbildung 21: CoLD-Prozess

(SHAW, 2011)

Die Wärme, die benötigt wird, um die Lösung verdampfen zu lassen, und die Kühlung, die benötigt wird um den entstandenen Wasserdampf zu kondensieren, wird durch einen geschlossenen Wärmepumpenkreislauf bereitgestellt (in Abbildung 21 in blau dargestellt). Das Kühlmittel wird durch die Kompression in einem elektrisch angetriebenen Kompressor erwärmt (vgl. 1.1). Hierdurch verdampft das Kühlmittel. Ein Teil der Wärme des verdampften Kühlmittels wird durch Kondensation des Kühlmittels an den Rohren des Wärmetauschers an die Lösung abgegeben, die somit erwärmt wird. Das Kühlmittel kondensiert und fließt durch ein Expansionsventil. Hierbei wird der Druck der fließenden Kühlflüssigkeit vermindert, wodurch es zu einer Volumenzunahme kommt. Das Kühlmittel wird zum Kondensator geleitet, in dem der im Kristallisator entstandene Wasserdampf wieder zu Wasser kondensiert. Durch die Wärme, die der Wasserdampf bei der Kondensation an das Kühlmittel abgibt verdampft dieses erneut. Der Kreislauf wird geschlossen, in dem das Kühlmittel zurück zu dem Kompressor fließt und den Zyklus erneut durchläuft.

Durch die niedrigeren Betriebstemperaturen ist die Gefahr der Säurebildung durch Hydrolyse deutlich reduziert. Das macht auch hier den Einsatz von günstigeren Materialien möglich. Außerdem kann auf die Vorbehandlungsschritte zum Abtrennen der Calcium-, Magnesium- und Ammoniumionen verzichtet werden. Der CoLD-Prozess kommt ohne eine chemische Vorbehandlung aus und produziert sauberes

Wasser und einen stabilen Feststoff, der entsorgt werden kann. HPD beschäftigt sich seit 85 Jahren mit der Verringerung von Abwasserströmen und hat bis heute rund 700 ZLD-Anlagen gebaut (CHINAWATERRISK, 2012).

3.2. Hersteller

Um bei der Wasserentsalzung oder der Wasseraufbereitung eine hohe Ausbeute bis hin zu einem Zero Liquid Discharge Prozess zu erreichen, gibt es unterschiedliche Verfahren verschiedener Hersteller. Im Folgenden wird der Aufbau verschiedener ZLD-Anlagen vorgestellt.

ENCON

Die in Hooksett (New Hampshire, USA) beheimatete und weltweit agierende Firma ENCON arbeitet seit 1993 mit Verdampfern, um Abwasserströme zu behandeln. Interessant für den Einsatz in ZLD-Anlagen sind hierbei auf Grund der geringen Betriebskosten von \$2,64 bis \$5,28 pro Kubikmeter Destillat vor allem die MVC Verdampfer (vgl. 2.1.5). In Verbindung mit einem Kristallisator liegen die Betriebskosten bei \$5,28 bis \$5,81 pro Kubikmeter (bei \$0,10/kWh). Lieferbar sind Anlagen mit einer Kapazität von 0,15 bis 6,8 m³/h (3,6 bis 163 m³/Tag) (ENCON). Das Prozessschema einer ZLD-Anlage mit einem Verdampfer und einer mechanischen Brüdenverdichtung ist in Anhang A dargestellt. Das Rohwasser wird dem Verdampfer mit mechanischer Brüdenverdichtung zugeführt, der zwischen 80% und 90% des Wassers verdampft. Der Rückstand wird in einen Zwischentank geleitet, in dem sich die flüssige Sole von den festen Bestandteilen trennt. Die Sole wird dann in einen weiteren Verdampfer gepumpt, in dem die flüssige Abfallmenge weiter reduziert wird. Das so gewonnene Wasser kann erneut dem ersten Verdampfer zugeführt werden oder es wird als Wasserdampf an die Atmosphäre abgegeben. Der Rückstand aus diesem Behandlungsschritt wird wieder in den Zwischentank zurückgepumpt, um erneut Flüssiges von den festen Bestandteilen zu trennen. Der Bodensatz, der sich in diesem Tank mit der Zeit bildet, wird mit Hilfe einer Filterpresse oder einer Zentrifuge entwässert um einen Feststoff zu erzeugen, der entsorgt werden kann. Auch die hier anfallende Flüssigkeit wird wieder in den Zwischentank gepumpt um den Prozess erneut zu durchlaufen. Bei großen Abwassermengen ist es sinnvoll, eine Umkehrosmoseanlage vorzuschalten, um die zu verdampfende Wassermenge und somit die Energiekosten zu verringern.

GEA

Die Firmengruppe GEA ist einer der größten Systemanbieter für die nahrungsmittelverarbeitende Industrie, bietet aber auch ein breites Spektrum von Prozessindustrien und konzentriert sich als international tätiger Konzern auf Prozesstechniken und Komponenten für anspruchsvolle Produktionsprozesse in unterschiedlichen Endmärkten (GEA). GEA ist in der chemischen Industrie, der Nahrungsmittelindustrie sowie in der Behandlung von Abwässern tätig und in der Lage, Anlagen zur Kristallisation aller chemischen Verbindungen herzustellen. Typische Anlagengrößen sind in Anhang B dargestellt.

Im Bereich der Abwasseraufbereitung und der Wertstoffrückgewinnung aus Produktionsströmen nutzen die GEA-Tochterfirmen verschiedenste Verdampfer (z.B. GEA Messo PT, GEA Wiegand) und Kristallisatoren (GEA Messo PT), um eine Konzentrierung der Abwassermengen bis hin zu einem Zero Liquid Discharge-Prozess zu erreichen. Mit Hilfe der verschiedensten Kristallisationsverfahren können aus Abwässern, zum Beispiel aus Kraftwerken, Natriumchlorid (NaCl) oder Calciumchlorid (CaCl₂) und unter Umständen Ammoniumsulfat ((NH₄)₂SO₄) gewonnen werden.

Weitere Betätigungsfelder sind auch die Abwasseraufbereitung im Bereich Kühlturmwasserabschlammung, Umkehrosmosekonzentrat, Metallgewinnung, Mienenbau, Deponieabwässer und der Salzschlackenaufbereitung in der sekundären Aluminiumindustrie. In der Regel wird versucht, aus einem Abwasserstrom auch wiederverwertbare Hauptkomponenten zurück zu gewinnen. Die Anlagengrößen können zwischen 24 m³ und 2640 m³ Eingangslösung pro Tag liegen. Ebenfalls sind Hybrid-Prozesse (Fällung – Membrantechniken – Verdampfung – Kristallisation) ausgeführt worden.

GE Water & Process Technologie

General Electric (GE) gehört zu den Pionieren unter den thermischen ZLD-Anlagenherstellern. Über 125 Verdampfer und Kristallisatoren sind weltweit im Einsatz (GE POWER & WATER, 2013 [1]), um Wasser und Rohstoffe aus Prozessabwässern zurückzugewinnen. GE hat verschiedenste Systeme unterschiedlichster Konfigurationen (Fallfilmverdampfer, Zwangsumlaufverdampfer, Dampf- oder Brüdenverdichtung etc.) für unterschiedliche Destillatsproduktionsmengen im Angebot. Um die Sole zu konzentrieren, wird häufig ein Fallfilmverdampfer (vgl. 3.1.1) eingesetzt, der durch eine mechanische Brüdenverdichtung (vgl. 2.1.5) angetrieben wird. Die von GE eingesetzten Verdampfer können, je nach chemischer Zusammensetzung des Rohwassers, eine Ausbeute von 95% bis 99% des Rohwassers erzielen. Das Destillat, das hierbei gewonnen wird, weist einen TDS von <10 ppm [mg/l] auf.

Um eine so hohe Ausbeute zu erreichen muss das Rohwasser über die Sättigungsgrenze hinaus einkonzentriert werden. Dabei fällt normalerweise Calciumsulfat und Siliciumdioxid aus und lagert sich an den Wänden des Verdampfers ab. Dieses Phänomen wird Scaling genannt und hat zur Folge, dass die Wärmeleitfähigkeit verschlechtert wird und somit auch die Effizienz der Anlage nachlässt. Um das zu vermeiden, kann auch hier der Seeded Slurry Process genutzt werden. Er erlaubt es den Verdampfer ein Jahr und länger zu betreiben, ohne ihn reinigen zu müssen (GE POWER & WATER, 2011).

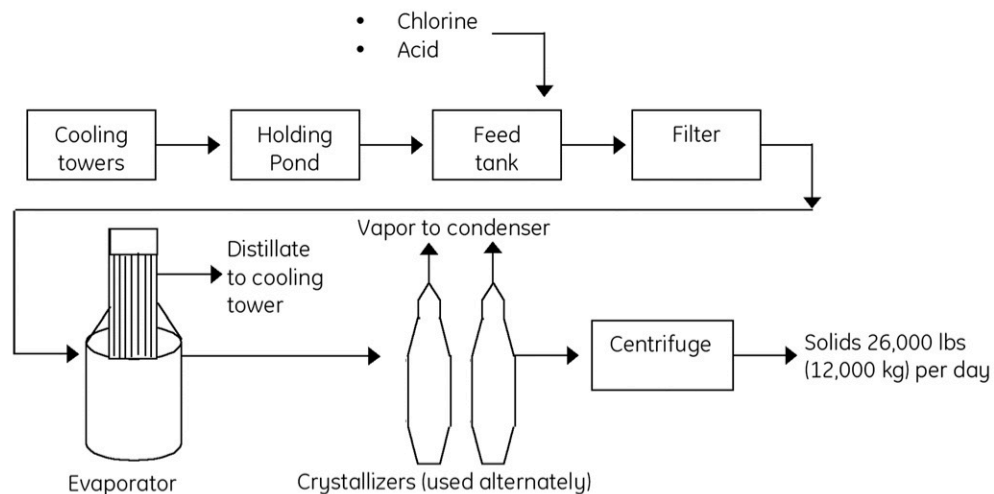


Abbildung 22: GE ZLD-Anlage in Florida

(GE POWER & WATER, 2011)

In Abbildung 22 ist der Aufbau einer seit 1986 in Florida (USA) betriebenen ZLD-Anlage dargestellt, mit der die Abwässer eines Kohlekraftwerks behandelt werden. Diese Großanlage behandelt etwa 140m³ Kühlwasser pro Stunde. Das Kühlwasser wird zunächst in einen Zwischentank geleitet, von dem aus es in einen Tank zur Vorbehandlung fließt. Um die im Zwischentank entstandenen Algen abzutöten wird Chlor zugesetzt. Mit Schwefelsäure (H₂SO₄) wird der pH-Wert auf 5,5 bis 6 eingestellt, um Schäden an der Anlage durch Calciumcarbonatablagerungen zu vermeiden. Das vorbehandelte Wasser durchfließt einen Filter, der alle gelösten Bestandteile mit einer Größe von 25µm oder größer entfernt. Im Anschluss daran wird das Abwasser in den Fallfilmverdampfer geleitet, der 130m³ Destillat pro Stunde produziert. Das Destillat wird dem Kühlkreislauf erneut als Kühlwasser zugeführt. Die entstandene Sole wird in einen der beiden Kristallisatoren gepumpt, in dem der Sole weiter Wasser entzogen wird, wodurch sich Kristalle bilden. Jeder der zwei Kristallisatoren ist auf eine Menge von 5,7m³/h ausgelegt. Während des Betriebs des Einen wird der Zweite gereinigt oder gewartet. Somit können Ausfälle vermieden werden. Dem Rückstand des Kristallisators wird in einer Zentrifuge das restliche Wasser entzogen. Ausgehend von dem hier verwendeten Fallfilmverdampfer mit einer Rohrlänge von 15m werden für die Behandlung eines Kubikmeters Abwasser 18kWh benötigt (GE POWER & WATER, 2011).

Ein weiteres von GE entwickeltes nicht-thermisches System zur Behandlung von salzhaltigen Abwässern und der Konzentrierung von Sole trägt den Namen AquaSel. Es basiert auf der Technik der Elektrodialyse, besser gesagt der Umkehrung, der sogenannten EDR (vgl. 2.2.2).

Die erste kommerzielle Anlage dieses Typs wurde 2011 mit einer Kapazität von 136m³/Tag an eine asiatische Abfüllanlage des Getränkeherstellers Coca-Cola geliefert. Dort wird das AquaSel-System dazu eingesetzt, die Sole aus einer Umkehrosmoseanlage weiter zu behandeln. Somit wird eine Ausbeute von 99% erreicht. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 23 dargestellt. Das Herzstück der Anlage ist ein EDR-System (vgl. 2.2.2), das an die Anforderungen zur Behandlung der Sole angepasst wurde. Nach der Entsalzung des Wassers mittels des EDR-Systems wird das Wasser in den Kreislauf der Umkehrosmoseanlage zurückgeleitet. Die durch den EDR-Prozess entstandene Sole gelangt durch ein Rohrsystem in einen Fällungsbehälter, in dem sich die entstandenen Feststoffe absetzen können. Der flüssige Rückstand wird gefiltert und danach mit der Sole der Umkehrosmoseanlage vermischt, um erneut in dem EDR-System behandelt zu werden. Die im Fällungsbehälter abgeschiedenen Feststoffe können mit einer Filterpresse weiter behandelt werden, um sie zu entwässern. Eine solche Anlage hat einen Energieverbrauch von etwa 1-2 kWh/m³ Speisewasser. Obwohl das System Wasser mit Konzentrationen bis zu 5000 mg/l TDS behandeln kann (GE POWER & WATER, 2012), ist GE mit dem AquaSel-System derzeit auf den Nahrungsmittel- und Getränkemarkt fokussiert, in dem das Wasser nach der Behandlung mit einer klassischen Umkehrosmoseanlage einen TDS von 2000 bis 4000 mg/l und einen Durchfluss von 138 bis 544 m³/Tag aufweist. Grund hierfür sind die vorhandenen Umkehrosmoseanlagen, die mit einem AquaSel-System ausgestattet werden könnten, ebenso wie die Amortisationszeit von 18 Monaten die in der Regel in der Nahrungsmittel- und Getränkeindustrie erreicht wird (WATER DESALINATION REPORT, 2012). GE bietet diese Anlagen in einer Größe von 100 bis 680m³/Tag zur Behandlung von Wässern mit einem Salzgehalt von 500 bis 5000 mg/l und einer Ausbeute von 95% und mehr an. In Anhang C sind verschiedene Kombinationsmöglichkeiten des AquaSel-Systems mit den rein rechnerisch erreichbaren Ausbeuten dargestellt. Derzeit wird dieses System zur Nachbehandlung von Umkehrosmoseprozessen genutzt. Eine weitere Einsatzmöglichkeit ist die Vorbehandlung für einen thermischen ZLD-Prozess zur Reduzierung der Abwassermenge, die einem Verdampfer/Kristallisator zugeführt werden kann.

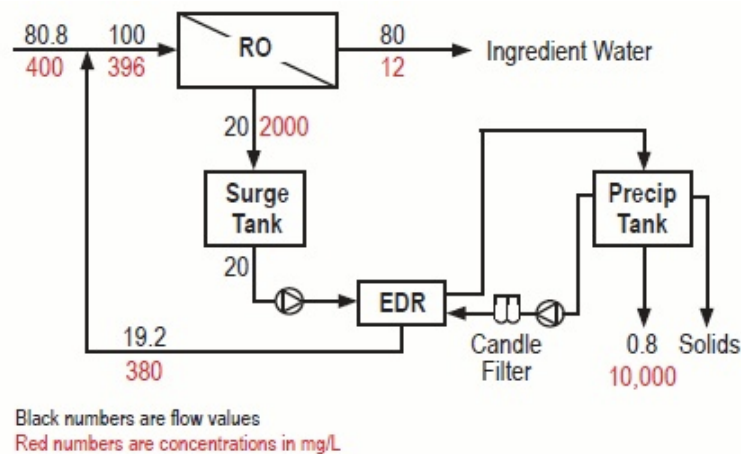


Abbildung 23: AquaSel

(WATER DESALINATION REPORT, 2012)

HERO™

Umkehrosmoseanlagen sind eine sehr weit verbreitete Technologie zur Entsalzung von Wasser. Aber bedingt durch das Membrandesign und die chemische Zusammensetzung konzentrierter Solen ist mit diesen Anlagen nur eine Ausbeute von 50%-75% zu erreichen (RAHARDIANTO et al., 2007, S.124). Somit müssen 25%-50% des zugeführten Rohwassers als flüssiger Abfall teuer entsorgt oder weiter behandelt werden.

Um mit Hilfe einer Umkehrosmoseanlage Gesamtausbeuten über 80% zu erreichen, ist es nötig, die im Rohwasser oder in der konzentrierten Sole enthaltenen Stoffe zu entfernen, da sich diese sonst an den Membranen der Anlage ablagern und diese blockieren.

Wie in 1.8 erwähnt, ist die Löslichkeit der krustenbildenden Stoffe von dem pH-Wert abhängig. Das macht sich das System der High Efficiency Reverse Osmosis (HERO) zu nutze. Das HERO™-System ist ein patentiertes System (US Patent Number 5,925,255 & 6,537,456), das die Entfernung der Härtebildner mittels Kationenaustauscherharzen, eine Entgasungsstufe und die anschließende Ionisierung schwer ionisierbarer Stoffe mittels pH-Anpassung beinhaltet.

Ionenaustauscher sind Stoffe, die Ionen aus der Lösung aufnehmen können und dabei eine äquivalente Menge anderer Ionen wieder an die Lösung abgeben. Mit Hilfe dieser Ionenaustauscher werden die positiven Ionen der Härtebildner durch H⁺-Ionen ausgetauscht. Durch die Erhöhung der H⁺-Konzentration wird der pH-Wert gesenkt. Das hat zur Folge, dass sich Kohlensäure und Kohlenstoffdioxid bilden. Dadurch steigt der pH-Wert wieder und es werden im Anschluss weniger Chemikalien benötigt, um den pH-Wert zu erhöhen. Das entstandene Kohlenstoffdioxid wird mittels einer Entgasung aus dem Wasser entfernt. Nachdem die härtebildenden Ionen durch die Ionenaustauscher aus dem Wasser entfernt wurden, wird der pH-Wert auf 10,5 erhöht. Dieser Schritt ist notwendig, um die Löslichkeit des schwerlöslichen Siliziumdioxids (SiO₂) zu erhöhen und biologisches Wachstum zu verhindern (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, ENERGY EFFICIENCY AND RENEWABLE ENERGY, 2004, S.2/3). Ab einem pH-Wert >9 zeigt SiO₂ einen deutlichen Anstieg der Löslichkeit. Abbildung 24 zeigt die Löslichkeit von SiO₂ in Abhängigkeit des pH-Werts. Durch eine solche Behandlung wird das Scaling- und Foulingpotential stark vermindert, wodurch die Ausbeute gesteigert werden kann.

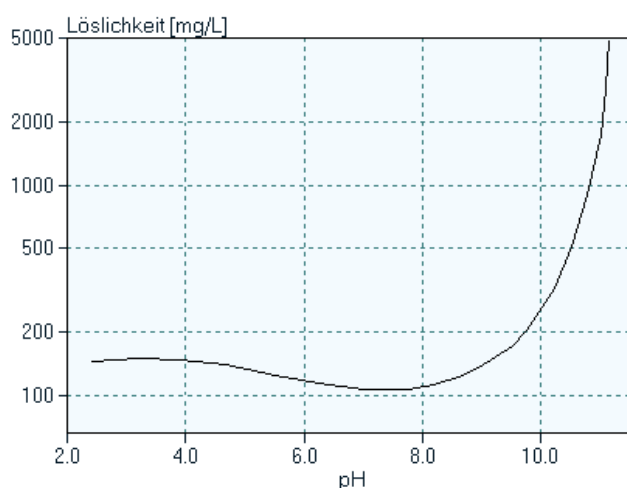


Abbildung 24: Löslichkeit von SiO₂ in Abhängigkeit des pH-Werts

(<http://anorganik.chemie.vias.org/siliziumdioxid.html>, Stand: 17.01.2014)

HERO™-Systeme können aus der oben beschriebenen Vorbehandlung und einer einzelnen Umkehrosmose oder einem zweistufigen Umkehrosmoseprozess bestehen. Für einstufige Kleinanlagen sind die Kosten auf Grund der benötigten Vorbehandlungsstufen generell höher als für eine konventionelle Umkehrosmoseanlage. Für einstufige Anlagen größer als 270m³/Tag ergibt sich eine Ersparnis von 15% gegenüber den konventionellen Umkehrosmoseanlagen. Diese Ersparnis hängt vor allem mit der höheren Durchflussrate (Flux) des HERO™-Systemes zusammen, da durch die Entfernung der Härtebildner weniger Scaling/Fouling auftritt. Durch die Reduzierung der Ablagerungen können auch die Energiekosten gesenkt werden, da ein geringerer Druck benötigt wird, um die HERO™-Anlage zu betreiben. Abhängig von der Beschaffenheit des Rohwassers ist eine Ersparnis der Betriebskosten von 20% bis 40% gegenüber den konventionellen Anlagen möglich. Für eine einstufige Anlage mit einer Kapazität von 1363m³/Tag (250 gpm) würden sich jährliche Betriebskosten von US\$680.139 ergeben (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, ENERGY EFFICIENCY AND RENEWABLE ENERGY, 2004, S.4).

Mittlerweile gibt es verschiedene Hersteller, die das HERO™-System nutzen, um die Ausbeute der Umkehrosmoseanlagen zu steigern.

GE

GE hat hier mit der High Efficiency Reverse Osmosis (HERO™) eine Umkehrosmoseanlage entwickelt mit der es möglich ist eine Ausbeute von über 90% zu erreichen (GE POWER & WATER, 2013 [2]). Das HERO™-System von GE ist ein zweistufiges modulares System und in vier Größen von 50 bis 400m³/h erhältlich (Abbildung 25):

Model	Flow Rate m³/hr (gpm)
Mini-Mod	50 to 100 m³/hr (220-440 gpm)
S-Mod	100 to 150 m³/hr (440-661 gpm)
M-Mod	150 to 250 m³/hr (661-1101 gpm)
L-Mod	250 to 400 m³/hr (1101-1761 gpm)

Abbildung 25: HERO™-System Größen

(GE POWER & WATER, 2010 [1])

In Anhang D sind die verschiedenen Module eines solchen Systems dargestellt. Die Grundlage des HERO™-Systems bilden die Umkehrosmoseanlage, Ionenaustauscher und eine Entgasungsanlage um die entstehenden Gase abzuleiten, da diese die Effizienz der Anlage beeinträchtigen.

In Modul 1 findet die Vorbehandlung statt. Sie kann eine Vorfilterstufe, Wärmetauscher oder eine Apparatur zur pH-Einstellung enthalten. Modul 2 besteht aus der eigentlichen Umkehrosmoseanlage und kann optional mit einem CIP-Reinigungssystem (clean in place) ausgestattet werden, um die Umkehrosmosemodule mit Hilfe von Chemikalien zu reinigen. Das Rohwasser wird in der Regel zunächst mit einer ersten Umkehrosmoseanlage behandelt. Die hierbei entstehende Sole wird dann zur weiteren Behandlung in das Modul 3 geleitet. Dort wird der gesamte oxidierbare Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid oxidiert und die Sole mit einer Elektrodeionisation behandelt (vgl. 2.2.2). Das Kohlenstoffdioxid wird dann über eine Entgasungseinrichtung entfernt. Anschließend wird das Wasser durch die Module 4 und 5 geleitet, die sich aus einer kalten und einer heißen Ultrafiltration zusammensetzen. Die Restflüssigkeit wird in Modul 6 in einer zweiten Umkehrosmoseanlage behandelt. Das siebte und letzte Modul beinhaltet verschiedene Apparaturen wie Zusatzpumpen oder Zwischentanks. In Abhängigkeit von der Anwendung und der gewünschten Wasserqualität können ein oder mehrere der Module genutzt werden, um die verschiedensten Rohwässer zu behandeln. Die Gesamtausbeute eines solchen Systems liegt bei 90% bis 98%. Die älteste von GE bereitgestellte HERO™-Anlage mit einer Kapazität von 955m³/h hat zwölf Jahre bei einer Ausbeute von 94% gearbeitet. Mittlerweile betreibt GE mehr als 40 solcher Anlagen weltweit (GE POWER & WATER, 2010 [2]).

Aquatech

Aquatech ist eine in Nordamerika beheimatete Firma, die sich seit 1981 mit Technologien zur Wasseraufbereitung auseinandersetzt. Aquatech ist eine der wenigen Firmen weltweit, die sowohl thermische als auch membranbasierte Entsalzungstechniken anbietet.

Die thermischen ZLD-Anlagen von Aquatech entsprechen in ihrem Aufbau denen der konventionellen Entsalzungsanlagen und bestehen aus einem Fallfilmverdampfer, einem Zwangsumlaufverdampfer und einer Filterpresse oder Zentrifuge zur Entwässerung der entstandenen Kristalle. Es wurden verschiedenste Anlagengrößen realisiert, mit denen hauptsächlich Abwässer aus der Industrie (Kraftwerke, Automobilzulieferer) behandelt wurden. Hierbei sind Anlagen mit einer Kapazität zwischen 0,4m³/h und 86m³/h und einer Ausbeute von bis zu 99% realisiert worden. Um das Scaling-Potential zu verringern werden, abhängig von der Zusammensetzung des Rohwassers, auch hier Vorbehandlungsstufen eingesetzt.

Beispielsweise werden Calcium- und Magnesiumionen durch Natriumionen ersetzt. Durch diesen Austausch erhöht sich die Konzentration der Natriumionen wodurch häufig eine Rückgewinnung von NaCl möglich ist. 1989 hat Aquatech eine solche Anlage im niederländischen Buggenum mit einer Ausbeute von 96% bis 99% in Betrieb genommen. In dieser Anlage werden dem Verdampfer neun Kubikmeter Wasser mit einem Na⁺-Gehalt von 900 bis 11.500 mg/l zugeführt. Dies ermöglicht eine Salzgewinnung von 25 bis 250 kg/h.

Außerdem hat Aquatech ein hybrides ZLD-System entwickelt, das die Vorteile der HEROTM-Technologie mit einer thermischen Nachbehandlung kombiniert. Je nach Zusammensetzung der Sole wird ein Fallfilmverdampfer, ein Kristallisator mit Zwangsumlauf, eine Schlammwässerung (Zentrifuge, Filterpresse) oder eine Kombination aus diesen Verfahren eingesetzt, um eine maximale Ausbeute zu erreichen. Derzeit sind mehr als 160 ZLD-Anlagen (9,6m³/Tag bis 2064m³/Tag) mit Ausbeuten bis zu 99% weltweit in Betrieb (AQUATECH).

Eine HEROTM-Anlage in Verbindung mit einem Kristallisator mit einer Kapazität von 79,5m³/h kostet fünf Millionen US-\$ und hat einen Energieverbrauch von 500 kW. Das entspricht einem Verbrauch von 6,3kW/m³ (AQUATECH, 2000).

F Cubed

Eine der ältesten und bekanntesten Methoden zur Wasserentsalzung und der Erzeugung von reinem Wasser macht sich die australische Firma F Cubed zu nutze. F Cubed nutzt die Solarenergie (vgl. 2.1.1), um aus Wasser jeder Beschaffenheit (Meerwasser, Grundwasser, kontaminiertes oder verschmutztes Wasser) Trinkwasser zu gewinnen und kommt dabei ohne den Einsatz von Chemikalien, teuren Membranen, Filtern oder Steuerungselektronik aus. Die Firma F Cubed setzt dabei Solardestillen, sogenannte CarocellTM Panele ein, die in drei verschiedenen Größen (1m², 2m², 3m²) erhältlich sind und alle nach dem gleichen Prinzip funktionieren.

Jedes Panel besteht aus einem Metallrahmen, der um eine schwarze Grundplatte herum montiert ist. Diese Grundplatte besteht aus einer semi-transparenten schwarzen Faser und dient mit ihren guten Absorptionsfähigkeiten als Solarkollektor. Abgedeckt wird das Panel von einer Kunststoffoberfläche. Am oberen Ende des Panels befindet sich der Einlass für das Rohwasser. Am unteren Ende sind zwei Ausgänge montiert, um das Destillat und die entstandene Sole getrennt abzuführen.

Das Rohwasser wird am oberen Ende des Panels eingespeist wobei die Flussrate je nach klimatischen Gegebenheiten variiert. Wird die Anlage über eine Pumpe betrieben, so wird die Flussrate über eine Tropfenberieselung kontrolliert. Bei der Zufuhr des Wassers über Schwerkraft kommt ein variabel einstellbares Ventil zum Einsatz, um die Flussrate auf 1,5 Liter bis 3 Liter pro m² Panelfläche und Stunde einzustellen. Das Wasser wird gleichmäßig über das Panel verteilt und fließt in einem dünnen Film über die Oberfläche des Panels. Bei einer Flussrate von 2,66 l/(m²h) dauert es 20 Minuten bis das eingespeiste Wasser über das Panel nach unten geflossen ist. Gesteuert wird der Wasserfluss innerhalb des Panels über die eingespeiste Wassermenge und die Neigung des Panels, wobei sich eine Neigung von 28° als optimal herausgestellt hat. Der Wasserfilm hat am Start eine Dicke von 0,9mm. Die Sonnenenergie erwärmt das Wasser und führt dazu, dass ein Teil davon verdampft. Der Wasserdampf kondensiert auf der Innenseite der Kunststoffabdeckung. Durch diesen Phasenwechsel wird ein Transfer der Verunreinigungen aus dem Rohwasser in den Wasserdampf ausgeschlossen. Das entstandene reine Wasser fließt an der Innenseite des Panels bis zum unteren Ende und wird dort aufgefangen und aus dem Panel transportiert. Ausgehend von einer maximalen Verdunstung von 1,2 l/(m²h) hat der herunterfließende Wasserfilm am Ende nur noch eine Dicke von 0,5mm (F CUBED). Dieses konzentrierte Rohwasser wird aus dem Panel abgeführt und kann den Zyklus erneut durchlaufen. Außerdem sind alle CarocellTM Panele mit einer Vorrichtung ausgestattet, um Regenwasser zu sammeln. Der Preis eines 3m²-Panels liegt bei \$1000, wobei sich der Preis bei größeren Abnahmemengen reduziert (KOPERNIK).

Mit den CarocellTM Paneelen ist es möglich, Trinkwasser bereit zu stellen und industrielle Abwässer zu reinigen. Sie können alleine oder in einer Reihe hintereinander betrieben werden. Somit ist es F Cubed gelungen, eine niedrigpreisige solarbetriebene Zero Liquid Discharge Anlage bereitzustellen.

Der ZLD-Prozess kann kontinuierlich mit nur einer Stufe von Paneelen in einem Rücklaufsystem oder mit einer Reihe von CarocellTM Paneelen betrieben werden.

Der schematische Aufbau einer ZLD-Anlage mit einer Reihe von Panels ist in Anhang E dargestellt. Ein solcher Aufbau diente im April 2011 als Pilotanlage, um die Fähigkeit der Carocell™ Panele für eine Anwendung als ZLD-Anlage zu testen. In Abbildung 26 ist der Aufbau der Pilotanlage als Schaubild dargestellt.

Die Anlage bestand aus vier nacheinander geschalteten Stufen, durch die das zu behandelnde Wasser durchgeleitet wurde, und drei Verdampfungspfannen. Stufe eins bestand aus vier 6m²-Elementen, Stufe zwei aus zwei 6m²-Elementen, Stufe drei aus einem 6m²-Element und Stufe vier aus einem 3m²-Element, wobei hier darauf hingewiesen sei, dass ein 6m²-Element aus je zwei 3m² Carocell™ Panele besteht. In jeder Stufe halbiert sich die Anzahl der Elemente, da mit dem Durchlaufen jeder Stufe Destillat produziert wird und sich die zu behandelnde Wassermenge von Stufe zu Stufe verringert. Die Versuche in dieser Pilotanlage wurden mit Meerwasser durchgeführt. Das Meerwasser wurde mittels einer Pumpe mit einer maximalen Flussrate von 50 l/h direkt von einem Tank in die erste Stufe gepumpt. Durchschnittlich lief die Pumpe 45 Minuten pro Stunde mit einem Durchfluss von 37–38 l/h. Um eine Destillatproduktion von 40% des Rohwassers zu erreichen, wurden die Flussraten an den Panels manuell kontrolliert. Das entstandene Kondensat der ersten Stufe wurde aufgefangen und abgefüllt, während die entstandene Sole (60% des Zuflusses) in einen Zwischentank (mit Brine 1 markiert) geleitet wurde, bevor sie in die nächste Stufe gepumpt wurde. Die Zwischentanks (Brine 1; Brine 2; Brine 3) hatten alle ein Fassungsvermögen von 80 Litern und wurden auf einem konstanten Füllstand von 50% gehalten, um bei Problemen der vorhergehenden Stufen Ausfälle zu vermeiden. Die konzentrierte Sole aus der vierten Stufe wurde in eine Reihe von Verdampfungspfannen abgelassen, um dort das restliche Wasser zu verdunsten und Salz auszufällen (ARUP, 2011).

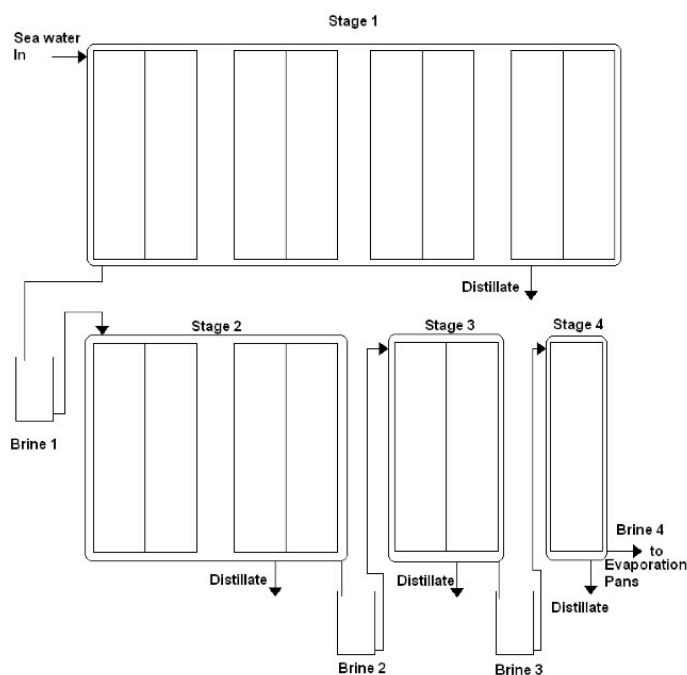


Abbildung 26: F Cubed Pilotanlage (schematisch)

(ARUP, 2011)

Die Effektivität dieser Anlage wurde nach folgender Gleichung berechnet (vgl. 2.3):

$$\eta = \frac{m_{\text{Destillat}} [\text{kg}] \times 2,26 [\text{MJ} / \text{kg}]}{Q [\text{MJ}]}$$

Während der ersten dreitägigen Testperiode wurden mehr als 600 Liter Meerwasser in das System gepumpt. Um die bei der Verdunstung in den Panels entstehenden Salzkristalle zu entfernen, wurden die Panele mit Meerwasser durchgespült. Das Spülwasser wurde im Anschluss an den Spülvorgang wieder an

den Anfang des Systems geleitet und durchlief die einzelnen Verdunstungsstufen. Durch diesen Spülvorgang wird die Belagbildung vermieden und die maximal mögliche Effizienz sichergestellt.

In Abbildung 27 sind die am ersten Tag der ersten Testperiode erreichten Wirkungsgrade der Panele eins bis vier in Abhängigkeit der vorhandenen Solarenergie über die Zeit dargestellt. Weiterhin ist die Destillatproduktion pro 3m²-Panel im Tagesverlauf abgebildet. Die zugehörigen Wetterdaten zweier benachbarter Wetterstationen sind in Anhang F zu finden. Aus diesen beiden Grafiken ist deutlich zu erkennen, dass die Effizienz der Panele und damit verbunden die Destillatproduktion zwischen 12 und 14 Uhr absinkt. Dieser Einbruch ist auf einen durch Wolkenbildung bedingten Rückgang der Solarstrahlung zurückzuführen. Um die mögliche Nutzung der Carocell™ Panele als ZLD-Anlage zu prüfen, wurde eine Wasserbilanz für die einzelnen Stufen der Pilotanlage aufgestellt (Anhang G). Daraus geht hervor, dass innerhalb der dreitägigen Testperiode 672 Liter Meerwasser in die Anlage gepumpt wurden, von denen 518 Liter als Destillat in Trinkwasserqualität zurückgewonnen werden konnten. Das entspricht einer Ausbeute von lediglich 77,1%. 67 Liter konzentrierter Sole wurden nach dem Durchlaufen aller vier Stufen in die Verdampfungspfannen geleitet, um dort Salzkristalle zu bilden und das restliche Wasser verdampfen zu lassen, wobei das hier verdampfende Wasser ungenutzt an die Umwelt abgegeben wird. Von den 67 Litern sind in der Testzeit von drei Tagen sieben Liter verdunstet. Während der Testphase konnten 1,2 kg Salz gewonnen werden, das in den Verdampfungspfannen entstanden war.

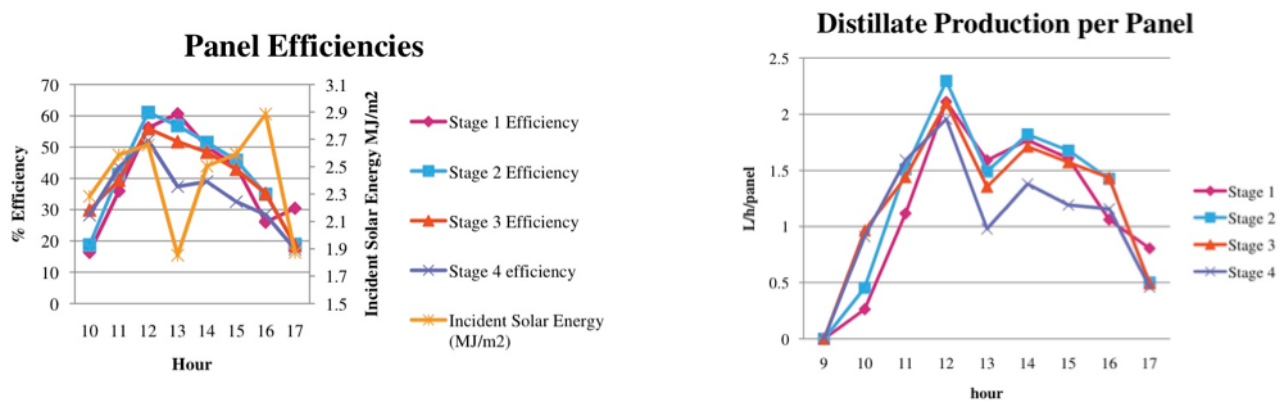


Abbildung 27: Wirkungsgrade und Destillatproduktion am ersten Testtag

(ARUP, 2011)

Wie schon aus dieser kurzen Betrachtung der Testanlage hervorgeht, handelt es sich hierbei um keine wirkliche ZLD-Anlage. Eine Behandlung industrieller Abwässer erscheint zum einen wegen der starken Abhängigkeit von der Sonneneinstrahlung und zum anderen wegen der vergleichsweise geringen Ausbeute von nur 77,1% nicht wirtschaftlich.

Dennoch ist es möglich, mit diesen Modulen Wasser zu entsalzen und dabei Salz zu gewinnen. Allerdings ist für eine kommerzielle Nutzung ein enormer Flächenbedarf nötig. Eine Anlage mit einer Größe von einem Hektar würde 3330 Carocell C3000 Panele (je 3m²) umfassen. Mit der Bereitstellung und Installation der Leitungen, der Pumpen und der Verdampfungsbetten würde eine solche Anlage zwischen US\$ 1,2 und 1,5 Millionen kosten und könnte an sonnenreichen Standorten durchschnittlich 50.000 Liter Destillat und zwei Tonnen Kochsalz (NaCl) pro Tag produzieren, wenn sie mit Meerwasser betrieben würde. Das entspricht einer Salzproduktion von 600g pro Tag und Panel mit einer Fläche von 3m².

Saltworks Technologies Inc.

Die kanadische Firma Saltworks Technologies hat ein ZLD-Anlage auf den Markt gebracht, die laut eigenen Angaben eine Ausbeute von 99% erreicht. Der sogenannte SaltMaker arbeitet bei niedrigen Temperaturen. Er funktioniert nach dem Prinzip der Feuchtluftdestillation (vgl. 2.1.2) und stellt somit eine mögliche Alternative zu den herkömmlichen Verdampfungs-Kristallisationsmethoden dar. Mit dem SaltMaker ist es möglich, Frischwasser und Salze in Festform aus salzhaltigem Grund- oder Abwasser zu

gewinnen. Das System arbeitet bei niedrigem Druck und niedrigen Temperaturen. Das schafft die Möglichkeit, Großteile der Anlage aus kostengünstigem, nicht korrosivem und leicht zu reinigendem Kunststoff herzustellen. Da der SaltMaker nicht mit einer Membran arbeitet, kann hier Rohwasser fast jeder Qualität behandelt werden. Abbildung 28 zeigt die Einsatzparameter des SaltMakers.

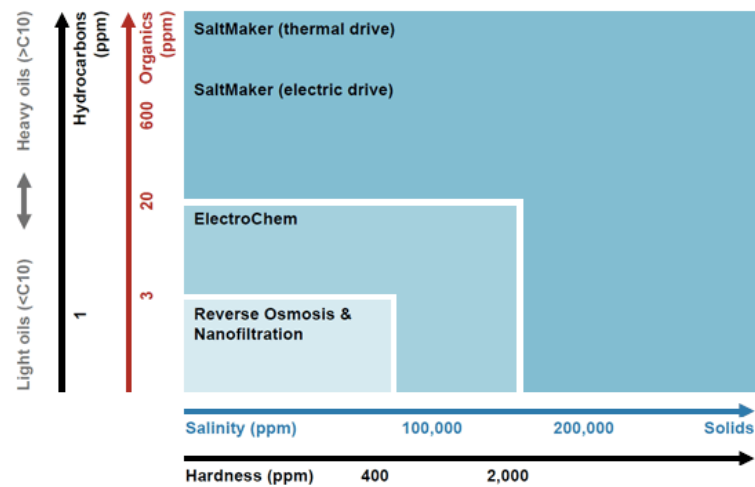


Abbildung 28: Einsatzparameter des SaltMakers

(<http://www.saltworkstech.com/matrix>, Stand: 17.01.2014)

Angetrieben wird der SaltMaker über Abwärme mit einer Temperatur zwischen 40°C und 80°C oder über eine elektrische Stromquelle. Der elektrische Energieverbrauch liegt je nach Salinität und Temperatur des Rohwassers bei 20–60kWh/m³ (SPARROW, MAN, ZOSHI, 2012, S.656).

Das Herzstück der Anlage ist ein herkömmlicher und fast überall verfügbarer Kühlturmkompressor. Da der Wärmepumpenkreislauf des Kühlprozesses geschlossen abläuft, kommt der Kompressor niemals mit salzhaltigem Wasserdampf in Berührung. Hierdurch erhöht sich die Lebensdauer erheblich.

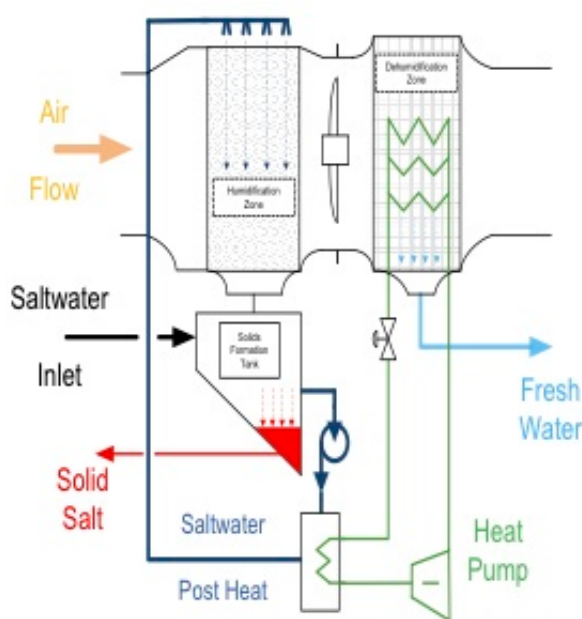


Abbildung 29: SaltMaker Prozessablauf (schematisch)

(SPARROW, MAN, ZOSHI, 2012)

Der SaltMaker besteht aus vier Subsystemen, die in einem vereinfachten Prozessdiagramm (Abbildung 29) dargestellt sind.

In blau ist der Salzwasserkreislauf dargestellt. Das Salzwasser wird mittels einer Pumpe durch den Wärmetauscher gepumpt, erwärmt und dann an das obere Ende der Befeuchtungszone befördert. Von dort wird es in die Befeuchtungszone eingespritzt, um es verdampfen zu lassen. Das Salzwassersystem arbeitet bei einem Druck von etwa einem bar und einer Temperatur von 20°C bis 80°C. Der geringe Druck und die geringe Temperatur ermöglichen den Einsatz von robusten und korrosionsbeständigen aber vergleichsweise günstigen Kunststoffen wie Polyvinylchlorid (PVC) und High Density Polyethylen (HDPE).

In orange ist der eigentliche Vorgang der Wasserentsalzung zu sehen, die Feuchtluftdestillation. Die Luft wird nach und nach durch das Verdunsten des warmen Salzwassers mit Feuchtigkeit angereichert. Die feuchte Luft gelangt dann in die Entfeuchtungszone und kondensiert dort zu Frischwasser. Hierbei herrscht

ein Druck $<0,35$ bar beziehungsweise eine Temperatur zwischen 5°C und 80°C . Die entstehende Sole wird in einen Tank abgeführt, in dem später die Salzbildung stattfindet.

Der Wärmepumpenkreislauf ist in grün dargestellt. Mittels einer Wärmepumpe wird Energie aus dem in der Entfeuchtungszone kondensierenden Wasserdampf zurückgewonnen und durch einen Kühltischkompressor auf ein höheres Energieniveau gebracht. Diese Energie wird dazu genutzt, das einströmende Salzwasser zu erwärmen.

Die entstandene Sole rezirkuliert zusammen mit frischem Salzwasser durch das System. Dadurch steigt die Konzentration der Sole allmählich an und es bilden sich Kristalle am Boden des Tanks, in dem sich die Sole sammelt. Unter Zuhilfenahme einer Förderschnecke wird das entstandene Salz aus dem Tank befördert, um es weiter zu verarbeiten. Dieser Prozess der Feststoffgewinnung ist in der Abbildung in rot dargestellt (SPARROW, MAN, ZOSHI, 2012, S.657).

Bisher sind Pilotanlagen mit einer Kapazität von $0,1\text{--}50\text{m}^3$ pro Tag verfügbar. Mit einer der Micro-Pilotanlagen ($0,1\text{m}^3/\text{Tag}$) ist es möglich, die Effizienz des SaltMakers vor Ort zu testen. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 30 dargestellt.

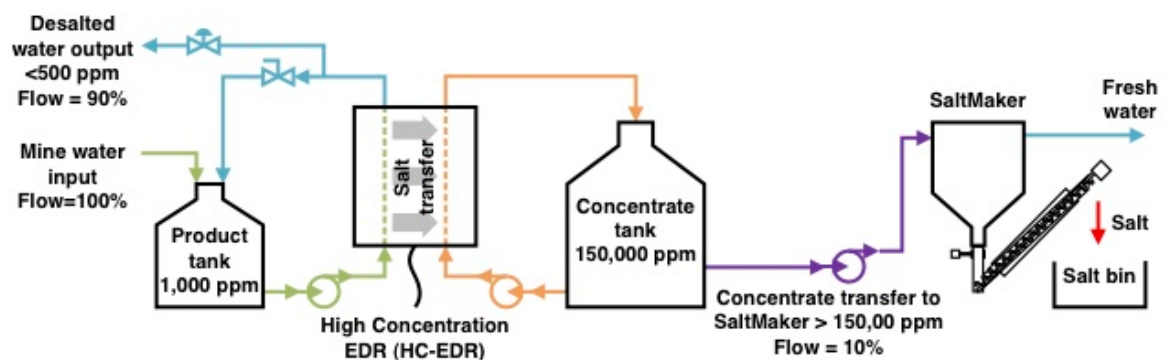


Abbildung 30: SaltMaker Pilotanlage (schematisch)

(SPARROW, MAN, ZOSHI, 2012)

Hier wurde dem SaltMaker als Rohwasser eine konzentrierte Sole mit $(150.000\text{ ppm} \hat{=} 150\text{g/kg})$ zugeführt, die zuvor mit einer EDR einkonzentriert wurde.

Durch den Einsatz der High Concentration EDR konnten bereits 90% des zugeführten Wassers wiedergewonnen werden. Für diesen Prozess waren $8\text{kWh}/\text{m}^3$ nötig. Die verbliebenen 10% des zugeführten Wassers wurden dann dem SaltMaker zugeführt, der bei einem Energieverbrauch von $40\text{kWh}/\text{m}^3$ (hierbei wurde der Prozess nur mit elektrischer Energie betrieben) weiteres Frischwasser aus der Sole gewinnen konnte (SPARROW, MAN, ZOSHI, 2012, S.658). Um den Energieverbrauch zu minimieren, kann Abwärme aus anderen Prozessen genutzt werden, womit sich der Energieverbrauch auf 6 bis $8\text{kWh}/\text{m}^3$ senken würde.

Abbildung 31 zeigt eine Aufstellung der Kosten des oben beschriebenen Prozesses.

Performance or Economic Metric	EDR + SaltMaker
First Stage	
Recovery	90%
Brine Discharge (ppm)	150,000
Electrical Energy (kWh/m ³)	8
Energy Cost (\$/m ³ S1 input)	\$0.8
Operating Cost (\$/m ³ S1 input)	\$0.1
Capital Cost (\$/m ³ S1 input)	\$0.5
Sub-Total Cost (\$/m³ S1 input)	\$1.4
Second stage	
Inflow (% of plant input)	10%
Electrical Energy (kWh/m ³)	40
Energy Cost (kWh/m ³ S2 input)	\$4.0
Operating Cost (\$/m ³ S2 input)	\$1.0
Capital Cost (\$/m ³ S2 input)	\$6.0
Sub-Total Cost (\$/m³ S2 input)	\$11.0
Energy Cost (kWh/m ³ S1 input)	\$0.4
Operating Cost (\$/m ³ S1 input)	\$0.1
Capital Cost (\$/m ³ S1 input)	\$0.6
Sub-Total Cost (\$/m³ S1 input)	\$1.1
Total Cost (\$/m³ S1 input)	\$2.5

Abbildung 31: Effizienz des SaltMakers

(nach SPARROW, MAN, ZOSHI, 2012)

Terrawater

Die deutsche Firma Terrawater mit Sitz in Kiel hat mit der TerraSaline eine Möglichkeit gefunden, salzhaltiges Wasser ohne den Einsatz von Chemikalien bis über die Salzausfallgrenze aufzukonzentrieren. Diese Technologie ermöglicht die Produktion von Destillat und Feststoffen. Die TerraSaline gehört zu den thermischen Verfahren und arbeitet im Niedertemperaturbereich bis 95°C. Das Rohwasser darf nicht wärmer als 70°C sein, damit eine ausreichende Temperaturdifferenz zwischen dem Rohwasser und den 95°C des Wassers während des Betriebs vorherrscht, da sonst keine ausreichende Kondensation erzielt werden kann. Die maximale Größe der im Wasser befindlichen Teilchen darf eine Korngröße von 0,5 mm nicht überschreiten. Dies sind die einzigen Rahmenbedingungen für den Entsalzungsprozess mit der TerraSaline. Somit ist es mit diesem Prozess möglich Trink- oder Prozesswasser aus Wässern fast jeder Beschaffenheit zu gewinnen. Einsatzgebiete sind beispielsweise Salz- und Brackwasser, heißes Brunnenwasser, vergiftetes oder verseuchtes Wasser sowie Prozess- und Abwässer (TERRAWATER [1]). Der Prozessablauf der TerraSaline ist in Abbildung 32 dargestellt.

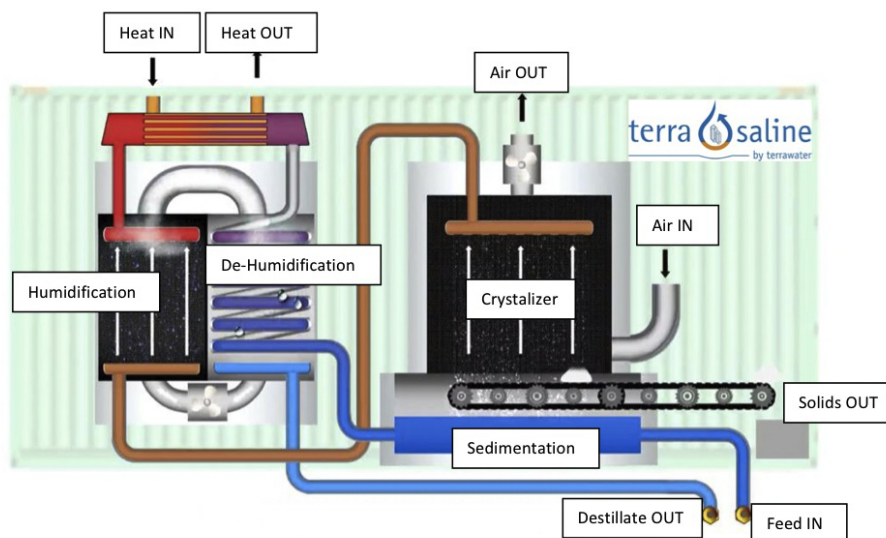


Abbildung 32: Prozessablauf der TerraSaline (schematisch)

(Nicolas Heyn)

Das Rohwasser wird in ein Absetzbecken geleitet, um die Teilchen $>0,5$ mm durch eine einfache Sedimentation abzusetzen. Dieses Wasser wird durch einen Grobfilter gepumpt, um zu verhindern, dass Teilchen größer als 1 mm in den Prozesskreislauf gelangen. Das Wasser wird in einem externen Wärmetauscher auf 95°C erwärmt und gelangt dann in den Befeuchter. Hier regnet das Wasser ab, wobei ein Teil des Wassers verdampft. Der nicht verdampfte Teil des Rohwassers wird am Boden des Befeuchters als Sole abgezogen und dem Prozess erneut zugeführt. Durch Kondensation des entstandenen Wasserdampfs entsteht Destillat mit einer sehr hohen Reinheit (Leitfähigkeit kleiner $10\mu\text{S}$) (TERRAWATER [2]). Die bei der Kondensation abgegebene Wärme wird in dem Trockner wiederbenutzt, um die bei der Aufkonzentrierung der Sole entstehenden Kristalle zu entwässern.

Die TerraSaline basiert auf der Modulbauweise und ist in Größen von 2 bis 200 m^3 Destillat pro Tag erhältlich. Die geringen Betriebstemperaturen und die geringen Drücke ermöglichen den Einsatz vergleichsweise günstiger Materialien. Die TerraSaline besteht gänzlich aus Polypropylen (PP) und ist mit einem patentierten Rohrreinigungssystem der Firma Taprogge ausgestattet. Zur Reinigung der Rohre werden Schwammgummikugeln eingesetzt, die gegenüber dem Rohrdurchmesser ein Übermaß besitzen. Diese Kugeln zirkulieren durch die Rohre und tragen die Verschmutzungen ab, wodurch eine dauerhaft gute Wärmeübertragung erzielt wird (TAPROGGE). Um Kalkablagerungen zu vermeiden wird der Kalk im heißesten Punkt des Prozesses, also vor Eintritt in den Befeuchter, entfernt. Die Härtebildner fallen zwangsweise bei hohen Temperaturen aus und werden durch die Schwammgummikugeln an einen Punkt im System transportiert, der das Entfernen des Kalks zulässt, ohne den Prozess stoppen zu müssen.

Eine erste Anlage wurde 2010 zu Testzwecken in Betrieb genommen. Hierbei wurde Nordseewasser (6000 ppm) auf bis zu 300.000 ppm aufkonzentriert, wodurch verwertbares Salz entstand (TERRAWATER [3]). Seit 2013 wird eine solche Anlage auf der deutschen Nordseeinsel Sylt zur Salzproduktion genutzt. Diese Anlage produziert bis zu 70 kg Meersalz sowie 2.500 Liter Destillat pro Tag (TERRAWATER [4]). Die Kosten pro Kubikmeter entsalztem Wasser hängen immer von der Größe der Anlage ab. Durch die Kombination mehrerer Module ist es möglich, Anlagen mit größeren Kapazitäten bereitzustellen.

Sigrotec™ Holding GmbH

Ein weiterer Anlagenhersteller ist die Firma Sigrotec™ (Pty) Ltd. (Pretoria, Südafrika). Mit Focus auf Zero Liquid Discharge begann Frederick S. Oosthuizen 2002 die Entwicklung der HybridICE™ Technologie, die er bis heute vorantreibt. Zum Teil werden auch Komponenten der Anlage in Deutschland gefertigt. Im HybridICE™-Prozess wird der Wasseranteil komplett von den chemischen Bestandteilen getrennt. Abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Abwassers ist es möglich, die einzelnen chemischen Elemente getrennt von einander zu gewinnen. Die erste Pilotanlage wurde 2007 in Soshanguve (Pretoria, Südafrika) an der Tshwane University of Technology installiert und betrieben. Sie basiert auf der Gefrierkristallisation (vgl. 2.1.6) und besteht im Wesentlichen aus einem Kühlkreislauf, einem Wärmetauscher, einem Eisfilter und einem Vakuumverdampfer (MTOMBENI et al., 2010). Abbildung 33 zeigt den schematischen Aufbau einer HybridICE™-Anlage.

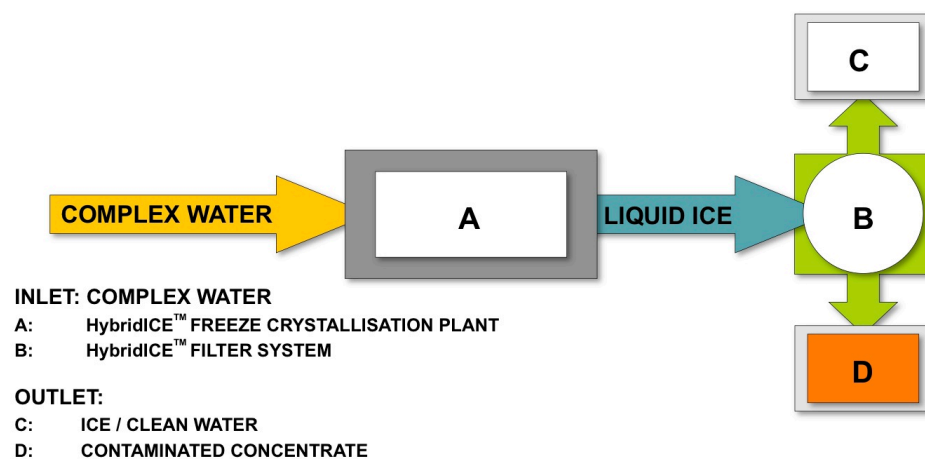


Abbildung 33: HybridICE™ Prozessablauf (schematisch)

(Frederick Simon Oosthuizen)

Das Rohwasser wird in den Kristallisator geleitet, in dem es mit Hilfe eines Kühlmittels gekühlt wird. Das Kühlmittel zirkuliert durch einen Wärmetauscher, der die Temperatur des Rohwassers soweit senkt, dass sich Eiskristalle bilden. Das Flüssigkeits-Feststoffgemisch wird dann in das HybridICE™-Filtersystem geleitet (Abbildung 35), in dem die Eiskristalle von der Restflüssigkeit getrennt werden.

Die in Soshanguve (Pretoria, Südafrika) installierte Pilotanlage (Anhang H) mit einer Kapazität von 25m³ pro Tag produzierte dort über zwei Jahre lang Frischwasser (AQUA-SIMON, 2011).

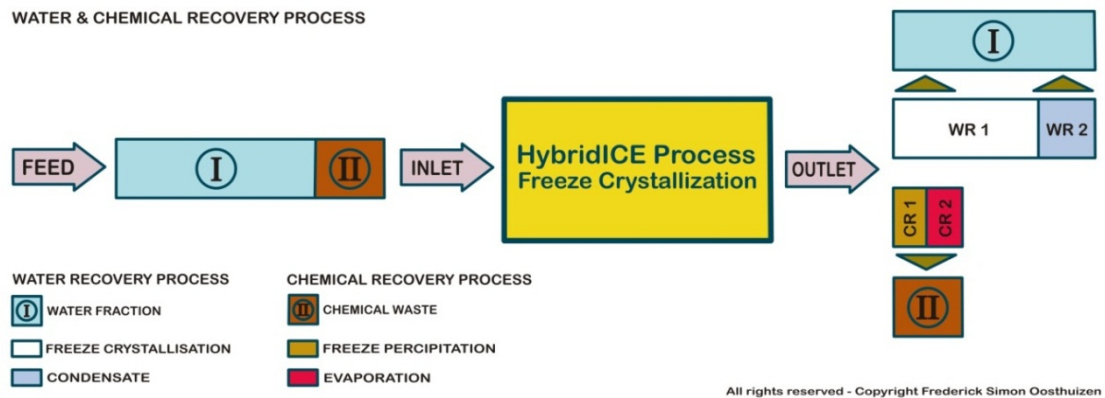


Abbildung 34: Trennvorgang des Wassers von den chemischen Bestandteilen (schematisch)

(Frederick Simon Oosthuizen)

Der Trennvorgang von Wasser und den chemischen Bestandteilen ist in Abbildung 34 schematisch dargestellt. Der Wasseranteil wird in Form von Eis (WR1) und als Kondensat (WR2) von den chemischen Bestandteilen getrennt, während die gelösten Substanzen durch die Gefrierkristallisation (CR1) und den Verdampfungsprozess (CR2) aus dem Wasser entfernt werden können. Das Eis wird in den Wärmetauschern gebildet und gelangt als Suspension aus Sole und Eiskristallen in den HybridICE™-Filter (Abbildung 35), in dem das Eis von der Sole getrennt wird.

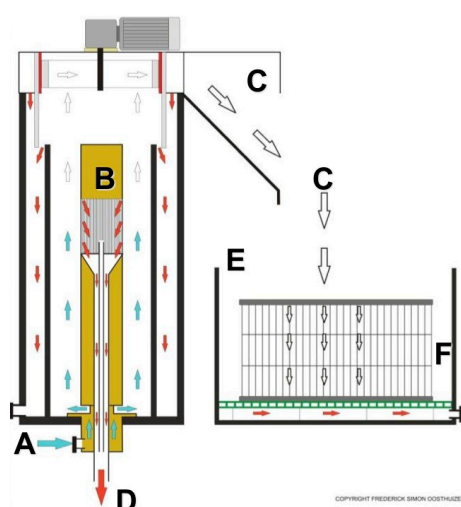


Abbildung 35: Schematische Darstellung des

HybridICE™-Filtersystems

(Frederick Simon Oosthuizen)

Das Gemisch aus Flüssigkeit und Eiskristallen wird in das Filtersystem geleitet (A). In dem Filterelement (B) steigen die Eiskristalle (C) auf Grund der geringeren Dichte an die Oberfläche. Dort werden sie aus dem System entfernt. Das flüssige Restkonzentrat (D) fließt in dem Filterelement herunter und wird am unteren Ende des Filters aus dem Filtersystem geleitet. Die entstandenen Eiskristalle werden in dem Wasserspeicher (E) gesammelt und mit Hilfe eines Wärmetauschers (F) wieder verflüssigt.

Das HybridICE™-Filtersystem ist so gebaut, dass ein kontinuierlicher Betrieb möglich ist. Um einen Zero Liquid Discharge Prozess zu ermöglichen, wird die konzentrierte Sole (D) mit Hilfe eines Vakuumverdampfers weiter behandelt. Hierzu wird die Restwärme des Kühlkompressors genutzt, um die Sole auf über 50°C zu erwärmen. Da die konzentrierte Sole hoch korrosiv ist und dazu neigt, den Wärmetauscher zu verkrusten wird ein Schaber eingesetzt, der dafür sorgt, dass die Oberfläche des Wärmetauschers frei von Ablagerungen bleibt. Um die Kühlung des Vakuumverdampfers zu gewährleisten, wird das im Kristallisator entstandene Eis genutzt.

Das Besondere bei diesem Prozess ist, dass die Trennung der Eiskristalle von der Sole ohne den Einsatz von Frischwasser zur Spülung der Kristalle auskommt und es dennoch möglich ist, Frischwasser ohne Verunreinigungen zu erhalten.

Der HybridICE™-Prozess benötigt keinerlei chemische Vorbehandlung und wird durch das Vorhandensein von Metallen oder anderen Verunreinigungen im Wasser nicht beeinflusst (AQUA-SIMON, 2011). Die Fähigkeit, Abwässer mit einem TDS von 10.000 mg/l bis hin zu 300.000 mg/l zu behandeln macht diesen Prozess für die Behandlung komplexer industrieller Abwässer (Beispielsweise Minenabwässer) aber auch zur Weiterverarbeitung von hochkonzentrierten Solen (Umkehrosmose, thermische Entsalzung) interessant.

Minenabwässer enthalten häufig hohe Metallkonzentrationen. Durch die Einkonzentrierung des Rohwassers durch den HybridICE™-Prozess werden auch die darin enthaltenen Metalle (häufig Kobalt, Kupfer, Nickel und Uran) einkonzentriert. Diese Metalle können mit Hilfe des eco-MeRe™-Systems zurück gewonnen werden. Das eco-MeRe™-System basiert auf der Technik der Elektrokoagulation (auf die hier nicht näher eingegangen wird). Die Kombination des HybridICE™-Systems mit dem eco-MeRe™-Prozess ermöglicht die selektive Rückgewinnung von Metallen aus der Sole (AQUA-SIMON, 2014).

Pilotanlagen haben gezeigt, dass es mit Hilfe des HybridICE™-Prozesses möglich ist, Wasser in Form von Eis aus stark verunreinigten Wässern und Solen zu gewinnen. Derzeit befinden sich zwei Pilotanlagen im Bau. Außerdem werden im Laufe des Jahres 2014 drei kommerzielle Anlagen in Südafrika installiert werden. Die Module der Wärmepumpe, des Eisfilters und der Vakuumverdampfer sind in Anhang I dargestellt.

4. Rohstoffrückgewinnung

Es sind viele verschiedene Techniken zur Reduzierung der Abwassermenge oder der Entsalzung von Wasser im Einsatz. Doch bei den meisten Verfahren wird das Wasser als Ressource gesehen und der entstandene Feststoff als Abfall entsorgt. Tatsächlich allerdings kann auch der bei der Entsalzung entstehende Feststoff Substanzen enthalten, die eine wirtschaftliche Rückgewinnung ermöglichen. Wie Anhang J zu entnehmen ist, sind neben Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff die Elemente Chlor ($1,94 \cdot 10^4$ mg/l), Natrium ($1,08 \cdot 10^4$ mg/l), Magnesium ($1,29 \cdot 10^3$ mg/l), Schwefel ($9,05 \cdot 10^2$ mg/l), Calcium ($4,12 \cdot 10^2$ mg/l), Kalium ($3,99 \cdot 10^2$ mg/l) und Brom ($6,73 \cdot 10^1$ mg/l) im Meerwasser die am stärksten vertretenen Elemente. Verbindungen dieser Stoffe lassen sich aus dem Meerwasser gewinnen.

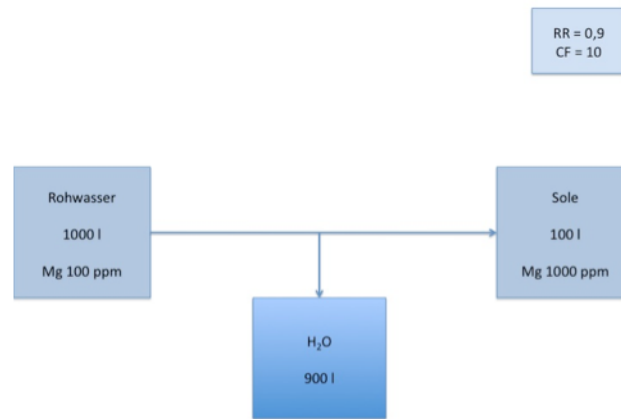
Die Firma CL Industrial Products (ein Unternehmen der Israel Chemicals Ltd.) gewinnt Brom aus Solen des Toten Meeres (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, 2007). Neben Brom werden am Toten Meer Magnesiumchlorid, Natriumchlorid und Kaliumkarbonat (Pottasche) gewonnen (ICL), wobei hierbei der Fokus auf der Rohstoffgewinnung und nicht auf der Abwasservermeidung liegt. Eine Rückgewinnung anderer Spurenstoffe des Meerwassers ist derzeit wirtschaftlich nicht möglich.

Auch Metalle, die im Meerwasser vorhanden sind, werden während des Entsalzungsvorgangs einkonzentriert. Zum jetzigen Zeitpunkt ist es kommerziell nicht realisierbar, Spurenmetalle aus Meerwasser oder Solen zu gewinnen, da die Konzentrationen zu gering sind. Um eine Rückgewinnung dieser Stoffe aus dem Meerwasser kommerziell zu nutzen, müssten die Metallpreise steigen und die Rückgewinnungsprozesse effizienter werden (ACHTERBERG, 2013).

Allerdings können, je nach Zusammensetzung des Rohwassers gewisse Stoffe aus Abwasserströmen zurückgewonnen werden. Von besonderem Interesse sind hier industrielle Abwässer, da in diesen Abwässern die verschiedensten Stoffe enthalten sind, von denen in der Regel ein bis zwei Hauptkomponenten wirtschaftlich zurückgewonnen werden können. In Abwässern aus der Industrie sind dies beispielsweise Natriumchlorid (NaCl), Natriumsulfit (Na_2SO_3), Natriumsulfat (Na_2SO_4), Calciumchlorid (CaCl_2) und Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). In Anhang K befindet sich eine Liste von Salzen, die potentiell aus Solen zurückgewonnen werden können, und ihr möglicher Einsatz in der Industrie. Es handelt es sich hauptsächlich um Natrium-, Calcium- und Magnesiumverbindungen. Probleme bei der Rückgewinnung der Substanzen aus dem Rohwasser ergeben sich aus den Stoffen

geringerer Konzentration. Durch das Aufkonzentrieren des Rohwassers erhöht sich auch die Konzentration der gelösten Stoffe.

Stoffe, die bei Beginn des Prozesses in Konzentrationen vorlagen, die den Prozessablauf nicht beeinträchtigt haben, können im Prozessverlauf zu Konzentrationen aufkonzentriert werden, die problematisch werden könnten. Abbildung 36 soll dies verdeutlichen. Die Kontrolle und Beherrschung dieser Verunreinigungen stellt den Schlüssel der Rohstoffrückgewinnung hin zu einem wirtschaftlichen ZLD-Prozess dar.



Werden 1000 Liter eines Rohwassers mit 100 ppm Magnesium aufkonzentriert, so ergibt sich bei einer Ausbeute von 0,9 ein Magnesiumgehalt von 1000 ppm in der Sole.

Abbildung 36: Einkonzentrierung gelöster Stoffe

(Eigen)

Ein häufig auftretendes Problem bei der Rückgewinnung der im Wasser gelösten Stoffe ist die Kristallisation von Mischkristallen durch das Vorhandensein verschiedener Anionen und Kationen im Rohwasser. Um die Bildung dieser Mischkristalle zu vermeiden, ist die Kenntnis der Löslichkeit in Abhängigkeit der Konzentration und der Temperatur nötig. In Abbildung 37 ist die Löslichkeit von Kaliumchlorid (KCl) und Natriumchlorid (NaCl) in Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen dargestellt.

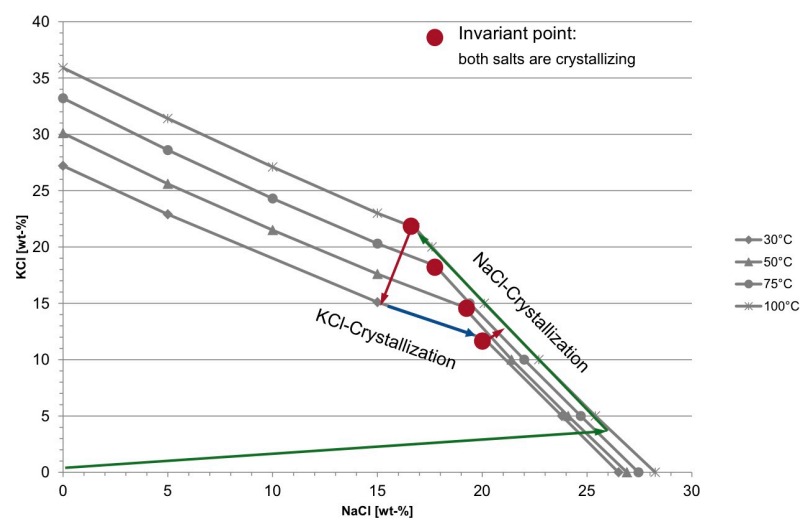


Abbildung 37: Löslichkeit von Kaliumchlorid und Natriumchlorid in Wasser

(GEA, 2013)

Die Isothermen geben den KCl- und NaCl-Gehalt der Lösung bei Sättigung an. In rot sind hierbei die invarianten Punkte dieses Gemisches markiert. Bei diesen Temperaturen und Konzentrationen kristallisiert sowohl Kaliumchlorid als auch Natriumchlorid und es bildet sich ein Feststoff, der sich aus diesen beiden Salzen zusammensetzt. Um dies zu verhindern, muss vermieden werden, dass die Flüssigkeit einen der invarianten Punkte erreicht. Dies geschieht durch abwechselndes Abkühlen und Erhitzen der Lösung. Über einen Kreisprozess ist die separate Kristallisation von NaCl und KCl möglich. Betrachtet man den invarianten Punkt bei 100°C, so wird deutlich, dass durch Abkühlen der Lösung auf 30°C Kaliumchlorid auskristallisieren muss. Dadurch steigt die NaCl-Konzentration in der Lösung und nähert sich wiederum dem invarianten Punkt bei 30°C. Wird die abgekühlte Lösung wieder erwärmt, so kristallisiert Natriumchlorid aus und das Konzentrationsverhältnis der gelösten Stoffe verschiebt sich wieder in Richtung des invarianten Punkts und der Kreisprozess ist geschlossen.

Die amerikanische Firma Geo-Processors USA Inc. (Glendale, Kalifornien) hat einen Prozess entwickelt, der es ermöglicht, gelöste Substanzen aus salzhaltigen Wässern zurückzugewinnen. Mit dem sogenannten SAL-PROC™-Prozess ist es möglich Gips ($\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), Calciumkarbonat (CaCO_3), Calciumchlorid (CaCl_2), Natriumsulfat (Na_2SO_4) und Natriumchlorid (NaCl) aus salzhaltigen Wässern zu gewinnen (BUREAU OF RECLAMATION, 2009, S.60). In Abbildung 38 ist der vereinfachte Prozessablauf dargestellt.

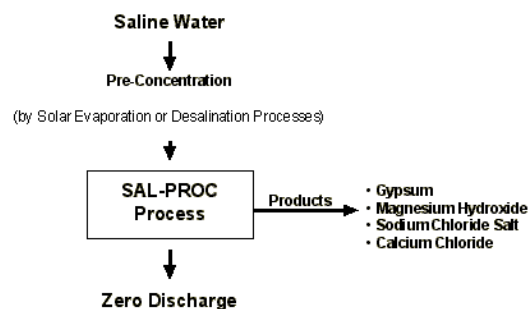


Abbildung 38: Sal-Proc™-Prozess (schematisch) (1)

(<http://www.geoprocessors.com/salproc.html>, Stand: 17.01.2014)

Der Prozess basiert auf einer geschlossenen Kreislauflführung und beinhaltet verschiedene Verdampfungs- und Kühlstufen. Die sequentielle Rückgewinnung verschiedener Salze, und Mineralien durch den Einsatz mehrerer Verdampfungs- und Kühlstufen, um die Sole weiter einzukonzentrieren, sowie verschiedener Waschungs-, Reaktions- und Entwässerungsstufen, ist in Abbildung 39 dargestellt. Der SAL-PROC™-Prozess ist keine alleinstehende Möglichkeit zur Konzentrierung von Solen, sondern ist mit Entsalzungs- und Kristallisationsstufen gekoppelt, um eine Rückgewinnung verschiedener Stoffe und somit einen ZLD-Prozess zu ermöglichen (BUREAU OF RECLAMATION, 2009, S.60). Dieser Prozess ist vor allem für Solen mit hohen Anteilen gelöster Sulfate, Kaliumcarbonaten und Magnesiumverbindungen interessant. Allerdings sind keine Kosten oder Informationen zu den Anlagengrößen für diesen Prozess verfügbar.

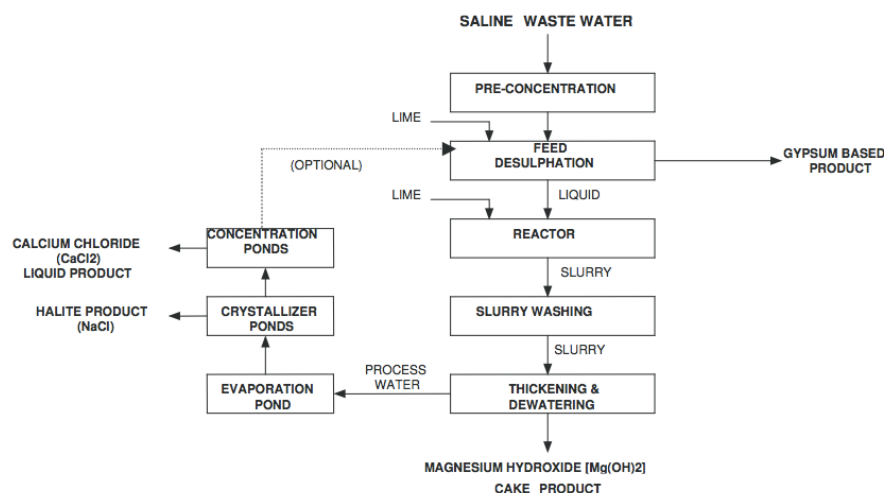


Abbildung 39: Sal-Proc™-Prozess (schematisch) (2)

(AHMED et al., 2001)

Mit der Möglichkeit, Rohstoffe aus der Sole zurückzugewinnen, ist es für einige Betreiber möglich, die Wirtschaftlichkeit bestehender Anlagen durch den Verkauf oder die Wiederbenutzung von entstandenen Rohstoffen zu verbessern. In Anhang L sind die Marktpreise von Calciumcarbonat, Calciumchlorid, Magnesiumhydroxid, Natriumcarbonat und Natriumsulfat aufgelistet. Die Wirtschaftlichkeit der Rückgewinnung von Salzen hängt insbesondere von folgenden Faktoren ab:

- Menge des Konzentrats
- Wasserqualität (Menge an gelösten Salzen)
- Qualität der gewonnenen Salze
- Zuverlässigkeit des Rückgewinnungsprozesses
- Vorhandensein eines Marktes für entstandene Produkte
- Rentabilität der Vermarktung

Faktoren wie die Menge des Konzentrats und die Menge und Qualität der gewonnenen Salze beschränken die Rückgewinnung auf größere Wasservolumen, bei denen eine Produktion in verwertbarer Menge gewährleistet ist.

EFC separations BV

Die Gefrierkristallisation wird in der Industrie genutzt um Stoffe aus Lösungen zu extrahieren, deren Löslichkeit stark temperaturabhängig ist. Die Eutectic Freeze Crystallization (EFC) stellt eine neue Methode in der Behandlung von Solen dar, deren Fokus auf der Rohstoffrückgewinnung liegt. Da die Kristallisationswärme von Eis (6.01 kJ/mol) weniger als ein sechstel der Verdampfungsenergie des Wassers (40.65 kJ/mol) beträgt, ist der Energieverbrauch zur Trennung von Wasser als Eis von den gelösten Substanzen geringer als der Energieverbrauch für die Trennung durch Verdampfung, obwohl die Energiekosten für die Kühlung höher sind, als die der Erwärmung (LEWIS et al. [1], 2010, S.1290).

Ein Vorteil der Behandlung von salzhaltigen Abwässern mit dem EFC-Prozess ist die Rückgewinnung verwertbarer und sehr reiner Wertstoffe aus dem Rohwasser. In Abbildung 40 ist der Prozessablauf schematisch dargestellt. Das Abwasser wird in den Kristallisor geleitet, in dem es gekühlt wird, bis es den eutektischen Punkt erreicht (vgl. 1.4.1), an dem Salz und Eis gleichzeitig kristallisieren. Die Trennung der Eis- und Salzkristalle und der Mutterlösung, aus der sie herauskristallisiert sind, geschieht über die unterschiedliche Dichte der drei Phasen. In dem in Abbildung 40 dargestellten hybriden Kristallisor geschieht dieser gravitative Trennvorgang innerhalb des Kristallisators. Das entstandene Eis wird von der Oberfläche entnommen, während der Salzschlamm an der Unterseite aus dem Kristallisor geführt wird. Die Flüssigkeit des Salzschlammes wird durch mechanische Verfahren (z.B. Zentrifuge, Filterpresse) von den Feststoffen getrennt und dem EFC-Prozess erneut zugeführt. Je nach Rohwasserzusammensetzung und Anlagenaufbau kann es nötig sein, eine geringe Menge an Flüssigkeit (Bleed Stream) aus dem System zu entfernen, um Spurenstoffe aus dem Prozess zu entfernen. Auch die Restflüssigkeit aus dem entnommenen Eis wird dem EFC-Prozess wieder zugeführt.

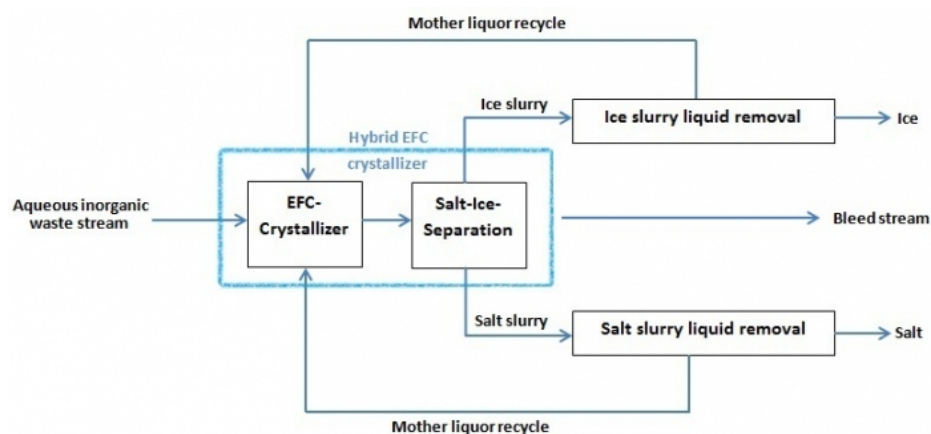


Abbildung 40: EFC-Prozess (schematisch)

(<http://www.efc.nl/the-efc-process/>, Stand: 17.01.2014)

Auf diese Weise ist es möglich, sehr reine Salze zu gewinnen. Ein weiterer Vorteil ist der vergleichsweise geringe Energieverbrauch. Für die Rückgewinnung von Natriumchlorid betrugen die Energiekosten bis zu 90% weniger, als die der Verdampfungskristallisation und 50% weniger im Vergleich zu einer dreistufigen Verdampfung (WETSUS). Dieser Prozess kann beispielsweise zur Gewinnung von Soda³ ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) aus industriellen Prozesswässern genutzt werden. Außerdem stellt er eine neue Möglichkeit zur Gewinnung von Spurenstoffen aus Meerwasser dar (WETSUS).

Labortests haben gezeigt, dass die Trennung eines binären Systems möglich ist (LEWIS et al. [1], 2010, S.1290). Zu prüfen ist derzeit, ob auch die Aufbereitung komplexer Abwässer mit Hilfe der EFC möglich ist, da die Vorhersage des eutektischen Punktes in diesen Multikomponent-Systemen sehr schwierig ist. Schon geringe Konzentrationen anderer Stoffe führen zu einer Gefrierpunkts erniedrigung (vgl. 1.6) und haben somit einen Einfluss auf die eutektische Temperatur. Die Behandlung solch komplexer Lösungen mit dem EFC-Prozess ist aktuell Gegenstand der Forschung der niederländischen Universität TU Delft. Um den EFC-Prozess wirtschaftlich zu nutzen und eine kommerzielle Anlage auf den Markt zu bringen, wurde 2009 die Firma EFCseparations BV gegründet, die mit Firmen aus verschiedenen Industriezweigen (Öl-, Gas-, Chemieindustrie, Landwirtschaft, Recycling, Müllverbrennung, Bergbauindustrie) zusammenarbeitet, um diese Fragestellungen zu klären (EFC, 2012 [2]).

5. Anlagenvergleich

Klassische ZLD-Anlagen bestehen aus Verdampfern, gefolgt von Kristallisatoren. Diese Art der Abwasseraufbereitung wird in vielen Industriezweigen schon lange eingesetzt und ist sehr gut erforscht. Am weitesten verbreitet sind vertikale Fallfilmverdampfer mit Brüdenkompression, gefolgt von einem Zwangsumlaufkristallisator (BUREAU OF RECLAMATION, 2009, S.51). Auf Grund der hohen Investitionskosten sind diese Anlagen für kleine Wassermengen nicht wirtschaftlich zu betreiben. In Anhang M sind die Anschaffungs- und Betriebskosten für ein ZLD-System mit einem Verdampfer mit Brüdenkompression ($3800\text{m}^3/\text{Tag}$) und einem Zwangsumlaufkristallisator ($190\text{m}^3/\text{Tag}$) dargestellt. Die Anschaffungskosten belaufen sich auf etwa US\$21 Millionen, wobei der Verdampfer, auf Grund der größeren zu behandelnden Wassermenge, mit knapp US\$18 Millionen den Hauptteil der Kosten verursacht. Bei der Betrachtung der Betriebskosten für diesen kombinierten thermischen ZLD-Prozess entstehen jährliche Betriebskosten von etwa US\$6,3 Millionen. Hauptfaktor hierbei ist der Energieverbrauch, der mit über US\$4,2 Millionen in die Rechnung eingeht (US\$4 Millionen für den Verdampfer und US\$ 243.000 für den Kristallisator). Folglich ist es sinnvoll, die zu behandelnde Abwassermenge beispielsweise mit einer Umkehrosmose zuvor einzukonzentrieren, um die Menge der Sole und somit den Energieverbrauch des Verdampfers zu senken.

Verdampfer/Kristallisator	
Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> - gut entwickelte und etablierte Technologien - breites Einsatzgebiet (in Bezug auf die Rohwasserzusammensetzung) - Rohstoffrückgewinnung möglich - sehr reine Rohstoffe - sehr reines Produktwasser 	<ul style="list-style-type: none"> - hoher Energieverbrauch - teure Materialien - hohe Invest- und Betriebskosten

Tabelle 6: Vor- und Nachteile der Verdampfungskristallisation

(Eigen)

³ Soda (Natron): Salzmineral aus der Klasse der Carbonate (OKRUSCH, MATTHES, 2010, S.374)

Auf Grund des geringen Energieverbrauchs (5 kWh/m³) und den damit verbundenen geringen Kosten einer Umkehrosmoseanlage wird sie häufig als Vorbehandlungsstufe eines ZLD-Prozesses genutzt, um die zu behandelnde Abwassermenge zu reduzieren.

In Anhang N ist ein Kostenvergleich zwischen einer einfachen Umkehrosmose in Kombination mit einem Kristallisator, einer Umkehrosmose mit vorgeschalteter chemischer Behandlung, in Kombination mit einem Kristallisator und einer EDR in Kombination mit dem SaltMaker dargestellt.

Daraus ist ersichtlich, dass die einfache Umkehrosmose (ohne chemische Vorbehandlung) mit einem Energieverbrauch von 5 kWh pro Kubikmeter behandeltem Rohwasser eine sehr günstige Entsalzungstechnik darstellt. Werden die Betriebs- und Investitionskosten mit einbezogen, so ergeben sich hiermit Kosten in Höhe von US\$1,6 pro Kubikmeter Rohwasser. Nachteil allerdings ist die geringe Ausbeute von nur 45%. Um höhere Ausbeuten zu erreichen, ist eine Vorbehandlung nötig, um die belagbildenden Stoffe zu entfernen oder in der Lösung zu halten. Damit soll verhindert werden, dass sie sich auf der Membran ablagern und diese verstopfen. Somit ist bei gleichem Energieverbrauch (5 kWh/m³) eine Ausbeute von 80% möglich. Bedingt durch die chemische Vorbehandlung erhöhen sich die Gesamtkosten hierbei auf US\$2,3 pro Kubikmeter Rohwasser. Um einen Zero Liquid Discharge Prozess zu erreichen, muss die entstandene Sole weiter behandelt werden. In beiden Fällen der Kostenbetrachtung geschieht die Weiterbehandlung der Sole mit einem Kristallisator. Für die einfache Umkehrosmose ergeben sich Gesamtkosten von US\$15,9 pro Kubikmeter Rohwasser während sich die Gesamtkosten für die Umkehrosmose mit chemischer Vorbehandlung gefolgt von einer Nachbehandlung mit einem Kristallisator auf US\$7,2 pro Kubikmeter Rohwasser senken. Diese Ersparnis ist auf die geringere Menge der zu behandelnden Sole zurückzuführen, da die Ausbeute der Umkehrosmose nach der Vorbehandlung deutlich höher ist. Die hohen Kosten zur Verwirklichung eines ZLD-Prozesses entstehen folglich durch den Energieverbrauch der Verdampfer und Kristallisatoren. Um diese Kosten zu senken, ist es nötig, die Menge an zu behandelnder Sole auf ein Minimum zu verringern. Entscheidend hierbei ist die Entwicklung des HEROTM-Systems gewesen.

Das HEROTM-System wird von mehreren Herstellern genutzt, um mit einer Umkehrosmoseanlage Ausbeuten von 90% bis 98% zu erreichen. Der durchschnittliche Energieverbrauch pro Kubikmeter liegt zwischen 2,9kWh und 5kWh (WATER ENVIRONMENT RESEARCH FOUNDATION, 2012, S.43). Um mit einer Umkehrosmoseanlage diese hohen Ausbeuten zu erreichen, sind eine Vielzahl von Anlagen und der Einsatz von Chemikalien nötig. Mit steigender Ausbeute steigt auch der Einsatz von Chemikalien. Außerdem sind diese Anlagen auf Grund der hohen Anschaffungs- und Betriebskosten nur bei größeren Wassermengen effizient zu betreiben.

HERO TM	
Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> - Kombination von gut entwickelten und etablierten Technologien - Verhindern der Sättigung von Calciumcarbonat, Sulfaten, Gips und Siliciumdioxid - erhöhte Ausbeute 	<ul style="list-style-type: none"> - patentierte Technologie - hohe Invest- und Betriebskosten - hoher Chemikalieneinsatz

Tabelle 7: Vor- und Nachteile des HEROTM-Systems

(Eigen)

Neben den weit verbreiteten Techniken der klassischen thermischen Behandlung von Abwässern und dem Einsatz verschiedenster Umkehrosmoseanlagen gelangen neue Techniken zur Marktreife, die vor allem in der Behandlung kleinerer Abwassermengen eine Alternative zu den teuren Großanlagen darstellen. Hierbei sind vor allem die Gefrierkristallisation und die Feuchtluftdestillation zu nennen.

Um die Effizienz der Gefrierkristallisation zu testen, wurden an der Universität Kapstadt 2010 zwei Solen unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht. In Tabelle 8 sind die Zusammensetzungen der beiden Solen dargestellt (ohne Betrachtung geringer konzentrierter Stoffe).

Brine 1		Brine 2	
Ions	Concentration [mg/ℓ]	Ions	Concentration [mg/ℓ]
Cl ⁻	2260	Cl ⁻	80800
SO ₄ ²⁻	7440	SO ₄ ²⁻	37400
Na ⁺	5027	Na ⁺	70300

Tabelle 8: Zusammensetzung der Solen

(LEWIS et al., 2010)

Bei diesen Tests wurde eine zweistufige Gefrierkristallisation eingesetzt, um Wasser in Form von Eis, Glaubersalz (Na₂SO₄ • 10H₂O) und Hydrohalit (NaCl • 2H₂O) aus der Sole zurückzugewinnen. Die Ergebnisse der Gefrierkristallisation wurden anschließend mit einer dreistufigen Verdampfungskristallisation verglichen.

In Anhang O sind die Ergebnisse der Eis- und Salzproduktion sowie der Energieverbrauch der Gefrierkristallisation für eine Anlage mit 100m³ pro Tag für die beiden Solen dargestellt. Für die Sole 1 ergibt sich hierbei eine Eisproduktion von 4.088kg pro Stunde bei einer Produktion von 104kg Glaubersalz und 25kg Hydrohalit pro Stunde. Hierfür entstanden Kosten in Höhe von 2800 Rand pro Tag. Das entspricht 28 Rand pro Kubikmeter Rohwasser. Basierend auf den Kosten von 0,46 Rand pro kWh ergibt sich ein Energieverbrauch von etwa 61kWh/m³ Sole. Mit derselben Anlage ließen sich aus 100m³ der zweiten Sole 3283kg Eis, 522kg Glaubersalz und 897kg Hydrohalit pro Stunde produzieren. Für Sole 2 beliefen sich die Kosten auf 29,1 Rand pro Kubikmeter Rohwasser (LEWIS et al. [2], 2010, S.46-49). Das entspricht einem Energieverbrauch von etwa 63kWh/m³ Sole. Trotz der höheren Konzentrationen an gelöstem Natrium, Chlorid und Sulfat in der Sole 2 ergeben sich für die Aufbereitung nur geringfügig höhere Kosten.

Das Flussdiagramm der dreistufigen Verdampfungskristallisation ist in Anhang P abgebildet. Die Sole (100m³/Tag) wird in den ersten Verdampfer geleitet, der bei einem bar Druck arbeitet. Der hierbei erzeugte Dampf wird in dem nachfolgenden Verdampfer genutzt, um weiteres Wasser zu verdampfen. Ebenso wird der Dampf des zweiten Verdampfers im dritten als Heizmedium genutzt. Die Verdampfer zwei und drei arbeiten bei 0,8 bar.

Als Grundlage für den Kostenvergleich diente die Menge an Dampf, die für die Verdampfung der Solen nötig war (Dampf: 350kPa; 0,27 Rand/kg). In Anhang P sind die benötigte Dampfmenge und produzierten Salzmenen für die Solen 1 und 2 dargestellt. Für die Behandlung der Sole 1 ergeben sich Kosten von 123 Rand pro Kubikmeter Rohwasser bei einer Produktion von 43,8kg Natriumsulfat und 0,54kg Natriumchlorid pro Stunde. Aus Sole 2 konnten 217kg Natriumsulfat und 460kg Natriumchlorid pro Stunde zurückgewonnen werden, wobei Kosten von 126 Rand pro Kubikmeter Rohwasser entstanden (LEWIS et al. [2], 2010, S.49-51).

In Abbildung 41 sind die täglich anfallenden Kosten der Abwasserbehandlung mittels Gefrierkristallisation und mittels Verdampfungskristallisation gegenübergestellt. Als Basis dienten bei der Gefrierkristallisation der Energieverbrauch des Kompressors und bei der Verdampfungskristallisation die Kosten für den ersten Verdampfungsstufe zugeführten Heizdampf.

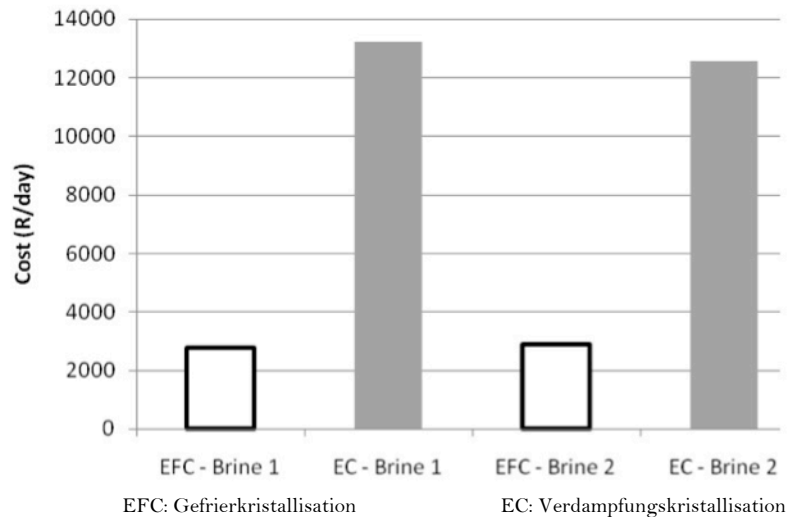


Abbildung 41: Tageskosten der Gefrierkristallisation und der Verdampfungskristallisation

(LEWIS et al. [2], 2010)

Hieraus ist ersichtlich, dass die Gefrierkristallisation in Bezug auf die Betriebskosten kosteneffizienter arbeitet als die Verdampfungskristallisation. Um die beiden Anlagen hinsichtlich ihrer Kosten und der Wirtschaftlichkeit vergleichen zu können, ist eine Betrachtung der Anschaffungskosten der Anlagen nötig (Abbildung 42).

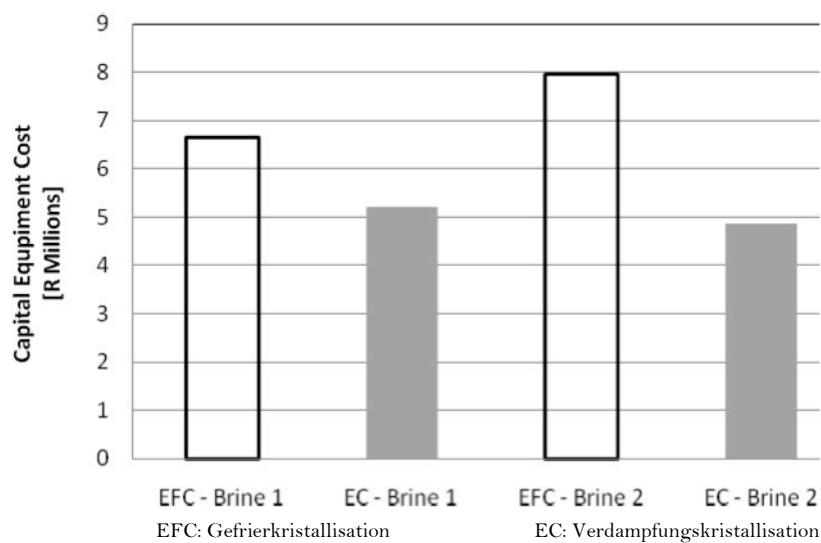


Abbildung 42: Anschaffungskosten der Gefrierkristallisation und der Verdampfungskristallisation

(LEWIS et al. [2], 2010)

In Anhang Q und R sind die Anschaffungskosten der beiden Anlagen für die Solen 1 und 2 detailliert aufgelistet. Betrachtet man die Anschaffungskosten (Abbildung 42), so fällt auf, dass die der Gefrierkristallisationsanlagen deutlich über denen der Verdampfungskristallisationsanlagen liegen (Sole 1: 27,7% mehr; Sole 2: 63,6% mehr). Bei diesem Kostenvergleich wurde die Möglichkeit der Wärmerückgewinnung bei der Verdampfungskristallisation genauso wenig berücksichtigt, wie die Möglichkeit, bei der Gefrierkristallisation das entstandene Eis zu nutzen, um das Rohwasser zu kühlen

beziehungsweise in einem zweistufigen Prozess das Eis zu nutzen, um den Kondensator des Kühlmittelkreislaufes zu kühlen.

EFC	
<u>Vorteile</u>	<u>Nachteile</u>
<ul style="list-style-type: none"> - keine Chemikalien nötig - selektive Rückgewinnung gelöster Stoffe möglich - geringe Gefahr von Scaling und Korrosion durch niedrige Temperaturen - geringer Energieverbrauch 	<ul style="list-style-type: none"> - neue Technologie - wenig Erfahrungen - (noch) sehr hohe Anschaffungskosten

Tabelle 9: Vor- und Nachteile der Gefrierkristallisation

(Eigen)

Auch die Feuchtluftdestillation ist eine vergleichsweise neue Technologie auf dem Gebiet des Zero Liquid Discharge. Terrawater nutzt diesen Prozess in der Terrasaline, um salzhaltiges Wasser ohne den Einsatz von Chemikalien bis über die Salzausfallgrenze aufzukonzentrieren.

TerraSaline	
<u>Vorteile</u>	<u>Nachteile</u>
<ul style="list-style-type: none"> - keine Chemikalien nötig - Rückgewinnung von Salzen möglich - Einsatz günstiger Materialien durch Betrieb bei niedrigeren Temperaturen ($\leq 95^{\circ}\text{C}$) 	<ul style="list-style-type: none"> - neue Technologie - wenig Erfahrungen - bisher keine Daten zu größeren Anlagen verfügbar

Tabelle 10: Vor- und Nachteile der TerraSaline

(Eigen)

Saltworks Technologies setzt diese Technik in Verbindung mit einer Elektrodialyse ein. Wie der Kostenvergleich in Anhang N zeigt wird mit Hilfe der Elektrodialyse das Wasser bei einem Energieverbrauch von 8 kWh/m³ einkonzentriert. Durch diesen vergleichsweise günstigen Prozess muss in der nachgeschalteten Feuchtluftdestillation eine wesentlich geringere Wassermenge behandelt werden. Da die Feuchtluftdestillation die gleichen thermodynamischen Hürden zu überwinden hat wie die Verdampfungskristallisation, entstehen vergleichbare Energieverbräuche von 40 kWh/m³. Da durch die vorgeschaltete Elektrodialyse schon eine Ausbeute von 90% erreicht wird, gelangt ein wesentlich geringerer Anteil in die kostenintensive Feuchtluftdestillation. Pro Kubikmeter Rohwasser ergibt sich somit ein Energieverbrauch von 12kWh. Unter Einbeziehung der Anschaffungs- und Betriebskosten ergeben sich für diesen Prozess Kosten von US\$2,5 pro Kubikmeter Rohwasser. Die Betrachtung des Kostenvergleichs zeigt, dass durch den Einsatz des SaltMakers in Verbindung mit einer EDR, die Kosten auf bis zu ein Drittel reduziert werden können. Hauptgrund hierfür ist die hohe Ausbeute der EDR und der Einsatz günstiger Materialien für den SaltMaker.

SaltMaker	
Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> - keine Chemikalien nötig - Rückgewinnung gelöster Stoffe möglich - geringer Energieverbrauch durch Vorbehandlung mittels EDR - Einsatz günstiger Materialien 	<ul style="list-style-type: none"> - neue Technologie - wenig Erfahrungen - fehlende Langzeitstudien - bisher keine Daten zu größeren Anlagen verfügbar

Tabelle 11: Vor- und Nachteile des SaltMaker

(Eigen)

Die nachfolgende Tabelle 12 gibt einen Überblick über die verschiedenen ZLD-Anlagenhersteller weltweit. In Spalte eins sind die Anlagenhersteller aufgelistet. Die zweite Spalte gibt Auskunft über die verwendete Technologie, wobei der Einsatz von Verdampfern und Kristallisatoren als konventionelle Technologie zusammengefasst wird. Die Anlagengrößen und die möglichen Ausbeuten sind, soweit verfügbar, in den Spalten drei und vier aufgelistet. Der Energieverbrauch pro Kubikmeter gewonnenem Wasser wird spezifischer Energiebedarf genannt (vgl. 2.3) und ist in der fünften Spalte dargestellt.

ZLD-Anlagen					
	Hersteller	Technologie	Anlagengröße [m³/Tag]	Ausbeute [%]	Energieverbrauch [kWh/m³]
1.	Encon	konventionell	3,6 - 163	k.D.	52,8 - 58,1
2.	GEA	konventionell	24 - 2640	--- ⁴	k.D.
3.	GE	konventionell	k.D.	95 - 99	k.D.
		HERO™	1.200 - 9.600	95	1 - 5
		AquaSel	100 - 680	≤95	1 - 2
4.	Aquatech	konventionell	9,6 - 2064	99	k.D.
		HERO™	k.D.	k.D.	1 - 5
5.	F Cubed	solar	--- ⁵	77,1	--- ⁵
6.	Saltworks	EDR + HDH	0,1 - 50	99	12
7.	Terrawater	HDH	2 - 200	99	k.D.
8.	Sigrotec	EFC	≤60	k.D.	k.D.
9.	H2O GmbH	konventionell	0,5 - 33	95 - 98	35 - 90
10.	EFCseparations BV	EFC	k.D.	k.D.	k.D.
11.	Creative Water Technology	HDH	2 - 2.000	97	k.D.
12.	GEO-Processors	konventionell	k.D.	k.D.	k.D.
13.	Veolia Water (HPD)	CoLD	k.D.	k.D.	k.D.
14.	Salttech	DyVaR	≥1,2	k.D.	k.D.
15.	Lesico	WAIV	k.D.	k.D.	k.D.
16.	Advatech™	konventionell	9,8 - 453	k.D.	k.D.

⁴ gemäß der Definition von GEA Messo PT für einen ZLD- Prozess (vgl. 3) kann das Restprodukt, je nach Kundenwunsch, bis zu einem festen Filterkuchen eingedampft werden, der einen Filterpenetrationstest besteht

⁵ bisher sind, bis auf die in 3.2 vorgestellte Pilotanlage, keine Daten zu einer ZLD-Anlage der Firma F Cubed verfügbar

17.	Raj Process Equipments and Systems Pvt Ltd.	konventionell	1 – 1.000	k.D.	k.D.
18.	Excel Plants & Equipment Pvt Ltd.	konventionell	1 – 1.000	k.D.	k.D.
19.	Aqua Designs	konventionell	k.D.	95 - 99	k.D.
20.	Ion Techniques	konventionell	300	95	k.D.

21.	Membrane Engineering Pvt. Ltd.	konventionell
22.		Membranen
23.	Shachi Engineering Pvt. Ltd.	konventionell
24.	Process Plant Technology	konventionell
25.	SSP Pvt. Ltd.	konventionell
26.	TESPL Pvt. Ltd.	konventionell
27.	Shreyans Water Engineers	konventionell
28.	Marcuras Water Treatment India Pvt. Ltd.	konventionell
29.	Apex Ecotech Pvt Ltd.	konventionell
30.	Sembcorp	konventionell
31.	Infilco Degreemont Inc	konventionell
32.	U.S. Water Services	konventionell
33.	Innochem	konventionell
34.	Ovivo	konventionell

k.D. keine Daten

konventionell: Verdampfung/Kristallisation

Tabelle 12: Anlagenhersteller

Aus dieser Übersicht ist ersichtlich, dass der Begriff Zero Liquid Discharge vorrangig für Abwasserbehandlungsprozesse genutzt wird, die eine Ausbeute größer als 90% erreichen.

Die deutsche Firma H2O GmbH beispielsweise stellt Vakuumverdampfer für Industrieabwässer mit einer Kapazität zwischen 180m³ und 12.000m³ pro Jahr her. Ausgehend von einer Betriebszeit von 22 Stunden pro Tag ergeben sich für die VACUDEST-Module zwischen 0,5m³ und 33m³ Abwasser, die pro Tag aufbereitet werden können. Für eine Anlage mit einer Kapazität von 0,5m³ pro Tag entstehen bei einer Ausbeute von 95% dennoch 25 Liter Abwasser pro Tag, die teuer entsorgt werden müssen. Auch wenn diese Verfahren keinen richtigen ZLD-Prozess darstellen, da teilweise ein flüssiges Endprodukt als Abfall entsorgt werden muss, liefern sie einen Beitrag zur Reduzierung der Abwassermenge. Für eine 3.000m³ Anlage zur Behandlung von Kühlschmierstoffemulsionen ergeben sich jährliche Betriebskosten von 40.000€. Durch eine Einsparung von 100.400€ pro Jahr gegenüber einer Abwasserentsorgung macht sich eine solche Anlage schon nach 1,9 Jahren bezahlt. Das entspricht Anschaffungskosten von etwa 190.000€ (Anhang S). Eine 5.000m³ Anlage zur Behandlung von industriellen Mischabwässern aus Galvanik- und Teilerreinigungsprozessen sowie verbrauchten Kühlschmierstoffemulsionen kostet etwa 240.000€ und hat eine Amortisationszeit von 2,6 Jahren (Anhang S). Bedingt durch die höhere Verschmutzung des Abwassers ergeben sich für diesen Prozess höhere Entsorgungskosten des Verdampfungsrückstandes und somit eine längere Amortisationszeit.

Mit steigender Kapazität der Anlage sinkt der Energieverbrauch. Während die kleineren Anlagen 85-90 kWh/m³ benötigen, so sinkt der Energieverbrauch der größeren Anlagen auf 35 - 50 kWh/m³.

Auch die niederländische Firma Saltech hat einen ZLD-Prozess für Abwassermengen ab 1,2m³ pro Tag entwickelt. Das modulare DyVaR-System (Dynamic Vapor Recovery) besteht aus nichtmetallischen Werkstoffen und arbeitet bei niedrigen Drücken und Temperaturen. Herstellerangaben zufolge ist dieses System, das Zyklone nutzt, um Wasser zu entsalzen, nicht-sensitiv gegenüber Scaling und Fouling (SALTTECH [1]). Zyklone sind Fliehkraftabscheider, in die das Fluid tangential in ein zylindrisches Segment geleitet wird. Hierdurch wird das Fluid auf eine Kreisbahn gezwungen. Da sich der Zylinder nach unten hin verjüngt, nimmt die Geschwindigkeit, mit der sich das Fluid in dem Kegel bewegt, stark zu. Die hierbei entstehenden tangentialen Kräfte können 100G übersteigen (SALTTECH [2]) und führen dazu, dass die Partikel an die Außenwand gedrückt werden, wodurch die Trennwirkung erreicht wird. Über den Ablauf des Verfahrens, erzielte Ausbeuten oder Pilotanlagen ist derzeit nichts bekannt.

Die Auswahl des ZLD-Prozesses wird oft auch durch die zur Verfügung stehende Energiequelle beeinflusst. Steht Abwärme aus einem Industrieprozess zur Verfügung, so kann diese genutzt werden, ohne dass zusätzliche Kosten für die Energiebereitstellung anfallen. Einige Firmen haben Verfahren entwickelt, bei denen die Sonnenenergie oder der Wind genutzt wird, um die Sole weiter zu behandeln. Das israelische Unternehmen Lesico Clean Tech wurde 2006 gegründet, um die kommerzielle Vermarktung der sogenannten Wind Aided Intensified eVaporation, kurz WAIV, zu beschleunigen. Die Anlage nutzt eine Umkehrosmoseanlage und das Elektrodialyseverfahren, um die Abwassermenge zu reduzieren und dabei Frischwasser zu erzeugen. Um die entstandene Sole zu behandeln, wird das WAIV-Verfahren angewendet. Ein schematischer Prozessablauf ist in Anhang T dargestellt. Die Sole wird durch eine Rohrleitung gepumpt und über vertikal montierte Verdunstungsflächen verteilt. Durch die Vergrößerung der Verdunstungsfläche wird eine höhere Verdunstungsrate erreicht. Die nicht verdunstete Restflüssigkeit wird aufgefangen und rezirkuliert im System. Durch dieses Verfahren wird die Größe der zur Verdunstung benötigten Fläche verringert. Dieses Verfahren der Solebehandlung ist nicht darauf ausgelegt, Wasser zurück zu gewinnen, sondern dient lediglich dazu, die Abwassermenge zu verringern. Pilotanlagen befinden sich in Australien, Mexiko und Israel.

Ähnlich dem von F Cubed eingesetzten Verfahren handelt es sich auch hier um keinen wirklichen ZLD-Prozess, da die konzentrierte Sole als flüssiges Abfallprodukt aus dem Prozess hervor geht. Das WAIV-Verfahren stellt also lediglich eine Verbesserung der klassischen Verdampfungsbecken dar und ist, genau wie die Carocell-Panäle von F Cubed, auf Gegenden mit genügend Sonneneinstrahlung und einer positiven Verdunstungsrate beschränkt.

Die indischen Firmen (Tabelle 12, Zeile 17. bis 29.) setzen vor allem auf die bereits gut entwickelten klassischen Verdampfungsverfahren, um einen ZLD-Prozess zu erreichen.

Die Firmen Excel Plants & Equipment und Raj Process Equipments and Systems stellen klassische thermische ZLD-Anlagen mit Kapazitäten zwischen 1m³/Tag und 1.000m³/Tag her. In einigen Anlagen werden Umkehrosmoseverfahren zur Reduzierung der Abwassermenge eingesetzt, bevor die Sole in Verdampfern und Kristallisatoren weiter bearbeitet wird. So hat Ion Techniques eine Anlage zur Behandlung von Wasch- und Spülwasser einer Entsalzungsanlage mit einer Kapazität von 300m³ pro Tag gebaut. 285m³ des Rohwassers werden über eine Umkehrosmose und einen Verdampfungskristallisator wiedergewonnen. Die hierbei entstehenden 15m³ Abwasser werden mit Hilfe von Sprühtrocknern eingedampft, um einen ZLD-Prozess zu erreichen.

Der weltweit agierende Konzern Sembcorp produziert täglich insgesamt über acht Millionen Kubikmeter Wasser (SEMBCORP) und wird Ende 2014/Anfang 2015 eine Großanlage in der chinesischen Provinz Shanxi fertig stellen. Hierbei handelt es sich allerdings nicht um eine einzelne Wasserentsalzungsanlage, sondern um ein Anlagensystem zum Wassermanagement des Industrieparks Wangqiao in der Provinz Shanxi. Nach seiner Fertigstellung soll es täglich 57.600m³ Industrie- und Trinkwasser, 81.600m³ demineralisiertes Wasser und 984.000m³ Kühlwasser bereitstellen. Außerdem sollen 33.600m³ industrieller Abwasser pro Tag behandelt werden. Mit dem Ziel des Zero Liquid Discharge sollen bis zu 38.400m³ Wasser pro Tag aus Industrieabwässern zurückgewonnen werden (DESALINATION, 2013).

6. Fazit

Die Arbeit hat aufgezeigt, dass der Begriff Zero Liquid Discharge für eine Vielzahl von Verfahren zur Abwasseraufbereitung mit sehr hohen Ausbeuten genutzt wird. Wegen einer fehlenden Definition oder einer verbindlichen Norm für den Zero Liquid Discharge Prozess ist es für potentielle Kunden schwierig und irreführend zwischen den verschiedenen Anlagen zu unterscheiden.

Während bei einem wirklichen ZLD-Prozess als Endprodukte lediglich Wasser und ein Feststoff anfällt, so fallen bei der Entsalzung, auch bei Ausbeuten von über 90%, noch flüssige Abfälle an. Wie der Anlagenvergleich gezeigt hat, werben viele Hersteller mit dem Begriff Zero Liquid Discharge, obwohl neben dem gewonnenen Wasser ein flüssiges hochkonzentriertes Endprodukt anfällt. So ist der Abwasserbehandlungsprozess der Firma F Cubed mit ihren Solarpanelen und einer Ausbeute von lediglich 77% nicht mit der Ausbeute der anderen hier vorgestellten Verfahren vergleichbar. Doch auch F Cubed wirbt mit dem Begriff Zero Liquid Discharge für sein Produkt.

Auf Grund der komplexen Zusammensetzung der verschiedenen Rohwässer und der Beeinflussung der gelösten Substanzen untereinander ist es nicht möglich, einen Standard-ZLD Prozess zu entwerfen. Ein ZLD-Prozess, der für ein Wasser einer bestimmten Zusammensetzung eine gewünschte Ausbeute liefert, kann nicht pauschal auf ein Wasser einer anderen Zusammensetzung übertragen werden. Die im Wasser gelösten Substanzen haben einen Einfluss auf den Siede- beziehungsweise den Gefrierpunkt, der wiederum den Energieverbrauch und somit die Kosten beeinflusst. Jede Anlage muss individuell an die Rohwasserqualität angepasst und darauf abgestimmt werden.

Festzuhalten bleibt, dass ein wirklicher Zero Liquid Discharge Prozess bisher nur mit Hilfe der klassischen thermischen Verfahren (Verdampfung und Kristallisation) möglich ist. Doch die Gefrierkristallisation hat sich im Labor sowie in Feldtests mit Pilotanlagen bei der Behandlung von Solen bewährt. Die Ergebnisse der ersten kommerziellen Anlagen auf dem Markt bleiben abzuwarten.

Weiterhin ist bei der Entwicklung der ZLD-Anlagen ein Trend hin zu einem chemikalienfreien Behandlungsprozess festzustellen. Saltworks Technologies, Terrawater und Sigrotec™ haben Prozesse entwickelt, die ohne chemische Vorbehandlung auskommen. Des Weiteren wird es zunehmend interessanter, Stoffe aus der konzentrierten Sole zurückzugewinnen. Hierbei wird der entstehende Feststoff als Ressource betrachtet, aus dem sich unter Umständen Rohstoffe wirtschaftlich zurückgewinnen lassen.

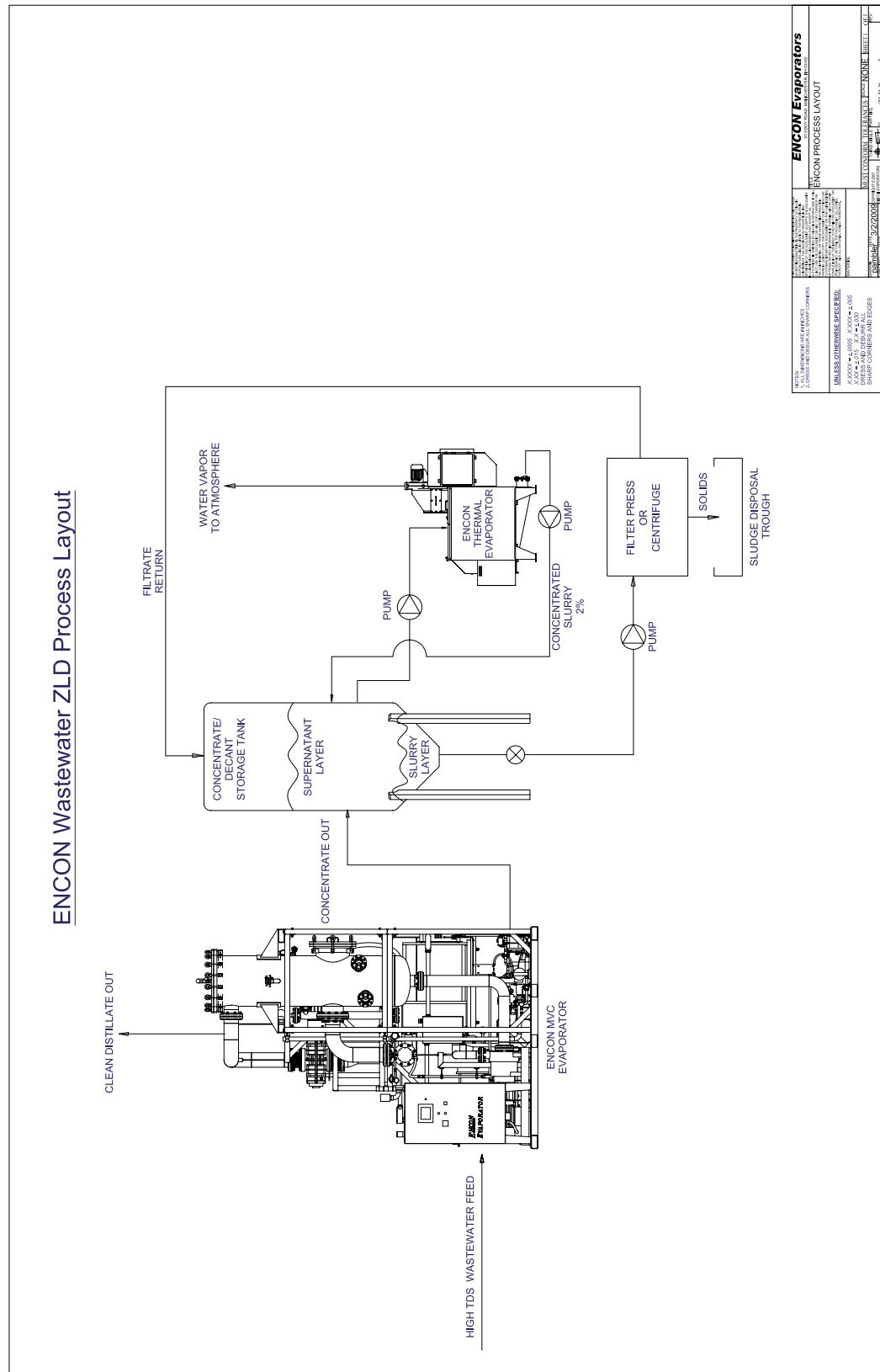
Da in den verschiedenen hier diskutierten Effizienzbetrachtungen nie Wasser der gleichen Zusammensetzung untersucht wurde, ist ein abschließender Vergleich der einzelnen Verfahren nicht möglich.

Auf Grund des geringen Energieverbrauchs und der Möglichkeit der Rohstoffrückgewinnung, bei gleichzeitigem Verzicht auf eine chemische Behandlung, wäre ein Vergleich zwischen der Gefrierkristallisation, so wie sie von der Firma Sigrotec™ eingesetzt wird, einer Feuchtluftdestillation und einer klassischen Verdampfungs-Kristallisationsmethode interessant.

Im Bereich der Kleinanlagenhersteller wäre auch hier wegen dem Verzicht auf eine chemische Vorbehandlung und dem Einsatz günstiger Materialien ein Vergleich zwischen den Feuchtluftdestillationsanlagen der Firmen Terrawater und Saltworks Technologies interessant.

7. Anhang

ENCON ZLD-Prozessschema



Quelle: ENCON

GEA: Typische Anlagengrößen



Client	Product	Plant Capacity
Mines de Potasse d' Alsace	KCl	135.000 kg/h
Pimai Salt Bangkok	NaCl	60.000 kg/h
Bayer	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	40.000 kg/h
Morton Salt	NaCl	30.000 kg/h
Rhône Poulenc	Adipic acid	10.400 kg/h
BASF	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	6.400 kg/h
BASF	Na_2SO_3	2.810 kg/h
Chemische Fabrik Lehrte	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	400 kg/h
Drahtcord Saar	Pickling	80 kg/h
Lavazza	Caffeine	25 kg/h

Quelle: GEA

AquaSel Prozesskombinationen

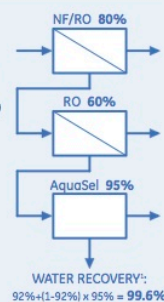
Available Now

Influent/Ingredient Water

Challenge: Beverage companies want to improve water yield inside the water room and are looking for sustainable solutions to maximize the use of their available water.

Solution: Using GE's AquaSel system in combination with the primary and secondary pressurized membrane systems, unprecedented water recoveries of 99%+ can be achieved.

Results: Based on the water savings, it is estimated that each major beverage company could save millions of gallons per day if GE's NTBC technology were implemented at all of their bottling plants around the world; enough water to meet the needs of the entire population of a major metropolitan area.



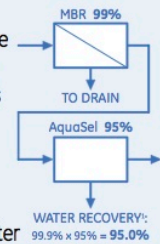
Coming Soon

Tertiary Treated Wastewater

Challenge: Industrial wastewater has become a new potential source of water to maintain and/or expand operations in many industries such as: Food & Beverage, Hydrocarbon, Chemical, etc. Technologies that enhance the amount of water that can be treated cost effectively for suitable reuse not only minimize the costs associated with wastewater discharge, but also provide independence from the existing water grid.

Solution: GE's NTBC system, in combination with the membrane bioreactor (MBR), provides water recoveries of 99 percent.

Results: Based on the water reuse potential, industry can use new sources of water to maintain and expand their operations with little environmental impact.



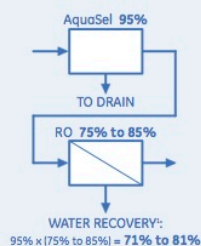
Coming Soon

Pre-treatment to RO

Challenge: Challenging water can easily scale conventional technology and companies are being asked to find new ways of treating for discharge or reusing that water.

Solution: GE's NTBC technology can be used as pretreatment to an RO system and not only lower the ionic strength of the solution, but remove the sparingly soluble salts that would otherwise limit the recovery of the RO.

Results: GE's NTBC technology can treat the discharge so that it can be reused in the plant's process.



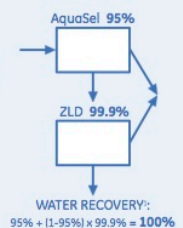
Coming Soon

Pre-concentrating for ZLD

Challenge: Severe water scarcity and/or major regulatory drivers can require ZLD. Evaporative solutions are robust but require a premium in CapEx and OpEx costs.

Solution: By pre-concentrating the wastewater stream using GE's NTBC technology, companies can reduce their evaporative stream volume by 10X to 20X.

Results: Pre-concentration helps save money through using less energy with decreased stream volume.



¹ Will vary based on water chemistry.

Quelle: GE POWER & WATER (Hrsg., 2012): GE's AquaSel*, A non-thermal brine concentrator (NTBC) for high water recovery

HERO™ Module

MOD-1 – Pretreatment

Unit operations selected based on feed water characteristics such as hardness and alkalinity. In general, this module can consist of blend water tank and pumps, prefiltration, heat exchanger, softener, and weak or strong acid cation columns.

MOD-2 – HERO System

Either a single-pass or a two-pass RO system operating at 90%+ overall recovery. The RO system is preceded by cartridge filtration and a degasification step. Optional CIP System for RO cleaning.

MOD-3 – Primary UPW

A storage tank with a nitrogen blanket is provided for RO permeate collection. From the storage tank, product is transferred through TOC UV units to either electrodeionization (EDI) stacks or primary mixed beds. Finally, gas-transfer membranes are used to remove CO₂ and further enhance product water quality.

MOD-6 – Rinse Reclaim / Recycle

Last rinse water from the cold and hot UPW manufacturing operations are diverted to this module for treatment and reuse. The heart of this process is a patented reverse osmosis step, with overall recovery greater than 90%.

MOD-4 – Polishing Loop / Cold UPW

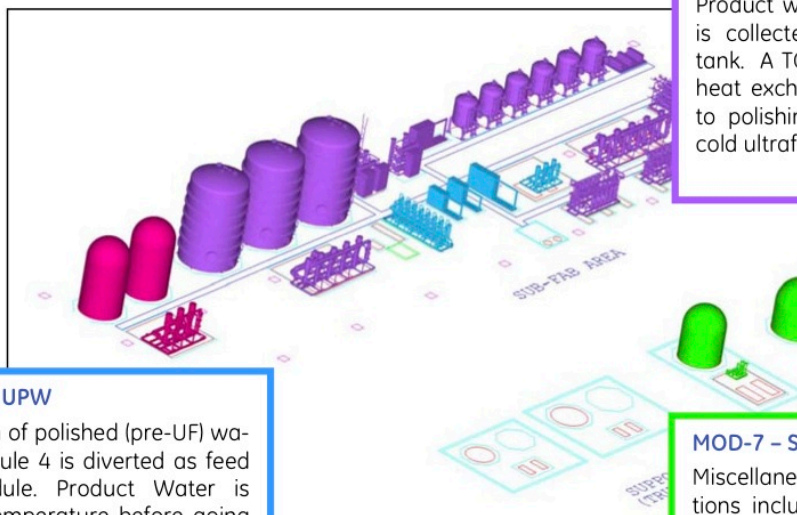
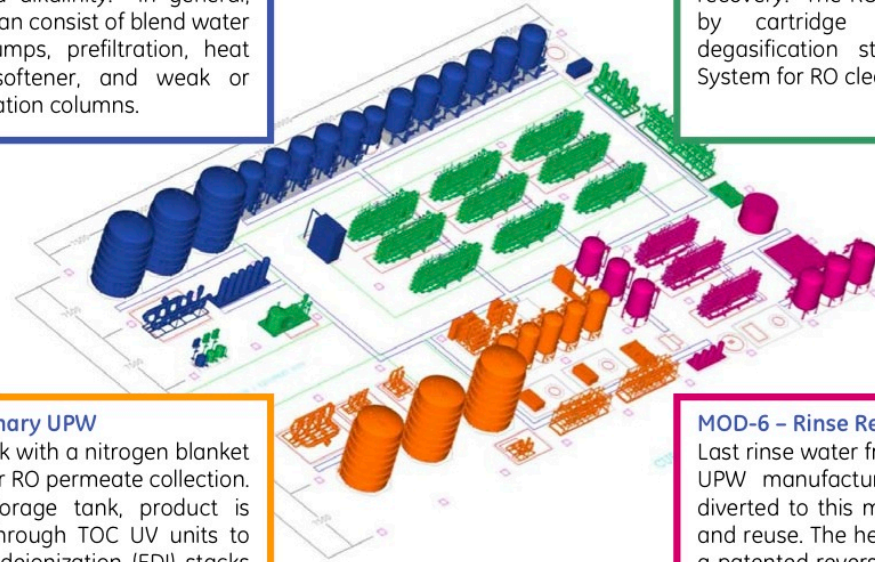
Product water from Module 3 (above) is collected in a blanketed storage tank. A TOC reducing UV and cooling heat exchanger serve as a precursor to polishing mixed beds and a final cold ultrafiltration (UF) step.

MOD-5 – Hot UPW

A side stream of polished (pre-UF) water from Module 4 is diverted as feed to this module. Product Water is brought to temperature before going through a hot UF step. The UF permeate then goes to the plant for consumption.

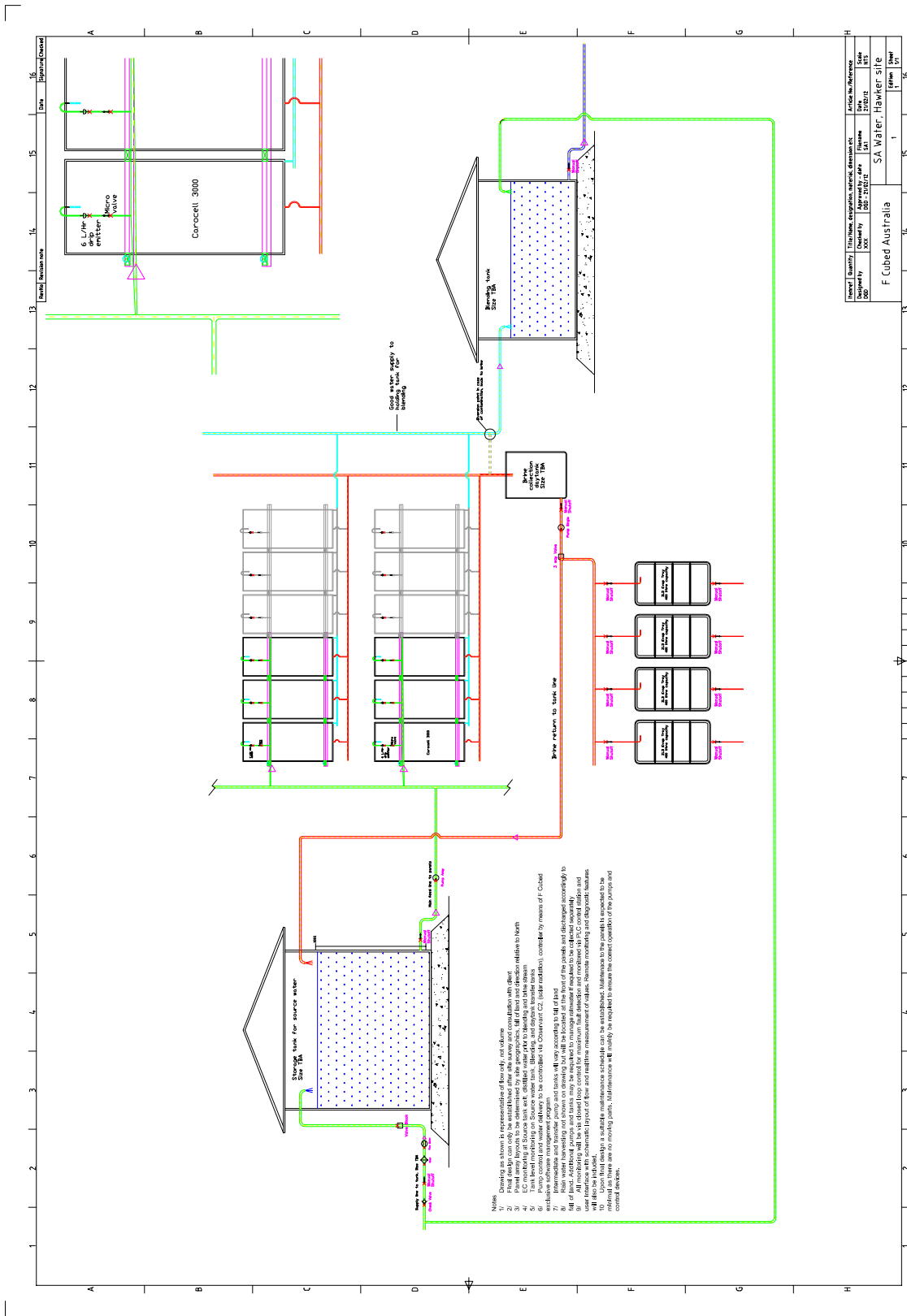
MOD-7 – Support Equipment

Miscellaneous system support operations include necessary regeneration storage tanks and transfer pumps.



Quelle: GE POWER & WATER (Hrsg., 2010): Modular Ultrapure Water Plant, Flexible, Pre-Engineered, Proven Designs

Schematischer Aufbau der ZLD-Anlage mit Carocell™ Panelen



Quelle: F CUBED

Wetterdaten

Temperatures	Min	°C	Kilmore Gap Weather station (23kms West)	11.3	Watsonia Weather Station(28kms South)	7.9
	Max	°C		20.7		24.8
Rain		mm		0.2		0
Evaporation		mm		NA		3.4
Sunlight		hr		NA		10.5
Maximum wind gust	Dir			N		NNE
	Spd	km/h		41		22
	Time	local		9:48		11:36
9:00 AM	Temp	°C		14.5		13.1
	RH	%		81		99
	Cld	8 th		NA		1
	Dir			N		ENE
	Spd	km/h		26		6
3:00 PM	MSLP	hPa		1031		1030.6
	Temp	°C		20.6		23.8
	RH	%		50		48
	Cld	8 th		NA		3
	Dir			NE		ENE
	Spd	km/h		7		7
	MSLP	hPa		1029.1		1027.6

Quelle: ARUP (Hrsg., 2011): Carocell Solar Desalination – Zero Liquid Discharge; Evaluation of Carocell units for ZLD - Summary Report

Wasserbilanz

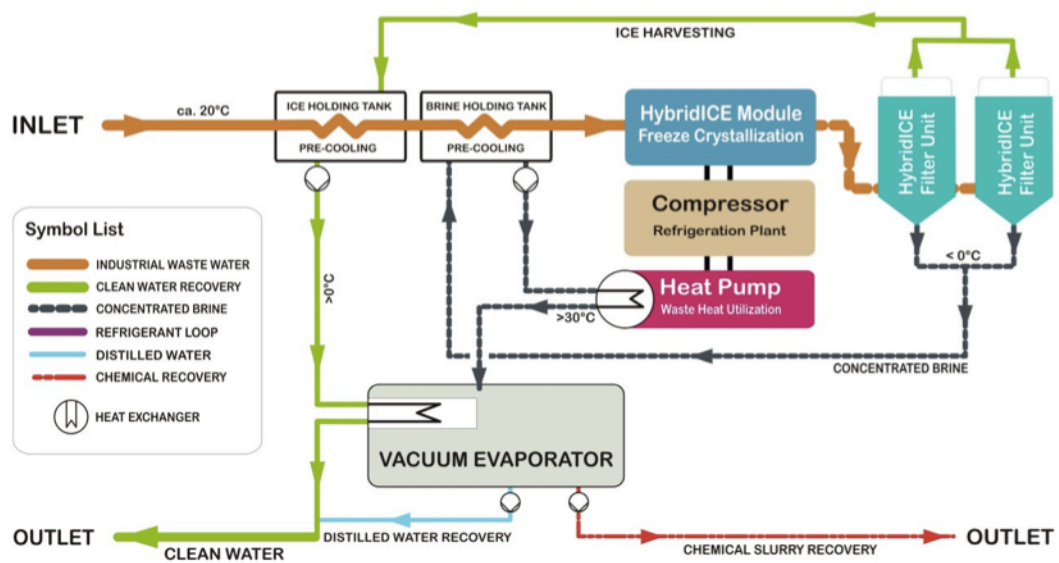
	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4
Date: 6 April 2011				
Inflow L	233	119	60	30
Distillate L (%)	83 (36)	45 (38)	22 (37)	10 (33)
Brine L (%)	150 (64)	74 (62)	38 (63)	20 (67)
Date: 7 April 2011				
Inflow L	233	144	72	36
Distillate L (%)	86 (37)	43 (30)	26 (36)	12 (33)
Brine L (%)	147 (63)	101 (70)	46 (64)	24 (67)
Date: 8 April 2011				
Inflow L	206	150	75	37
Distillate L (%)	96 (47)	51 (34)	30 (40)	14 (38)
Brine L (%)	110 (53)	99 (66)	45 (60)	23 (62)
TOTALS				
Inflow L	672	413	207	103
Distillate L (%)	265 (39)	139 (34)	78 (38)	36 (35)
Brine L (%)	407 (61)	274 (66)	129 (62)	67 (65)
(% of stage inflow)				

Quelle: ARUP (Hrsg., 2011): Carocell Solar Desalination – Zero Liquid Discharge; Evaluation of Carocell units for ZLD - Summary Report

HybridICE™ -Anlage



Pilotanlage in Soshanguve, Südafrika



Copyright Frederick Simon Oosthuizen

Schematischer Ablauf des HybridICE™-Prozesses



Wärmepumpenmodul der ersten kommerziellen Anlage



Filtermodul der ersten kommerziellen Anlage



Vakuum Verdampfer der ersten kommerziellen Anlage

Quelle: Frederick S. Oosthuizen

Meerwasserzusammensetzung

Abundance			Abundance		
Element	Crust mg/kg	Sea mg/L	Element	Crust mg/kg	Sea mg/L
Ac	5.5×10^{-10}		N	1.9×10^1	5×10^{-1}
Ag	7.5×10^{-2}	4×10^{-5}	Na	2.36×10^4	1.08×10^4
Al	8.23×10^4	2×10^{-3}	Nb	2.0×10^1	1×10^{-5}
Ar	3.5	4.5×10^{-1}	Nd	4.15×10^1	2.8×10^{-6}
As	1.8	3.7×10^{-3}	Ne	5×10^{-3}	1.2×10^{-4}
Au	4×10^{-3}	4×10^{-6}	Ni	8.4×10^1	5.6×10^{-4}
B	1.0×10^1	4.44	O	4.61×10^5	8.57×10^5
Ba	4.25×10^2	1.3×10^{-2}	Os	1.5×10^{-3}	
Be	2.8	5.6×10^{-6}	P	1.05×10^3	6×10^{-2}
Bi	8.5×10^{-3}	2×10^{-5}	Pa	1.4×10^{-6}	5×10^{-11}
Br	2.4	6.73×10^1	Pb	1.4×10^1	3×10^{-5}
C	2.00×10^2	2.8×10^1	Pd	1.5×10^{-2}	
Ca	4.15×10^4	4.12×10^2	Po	2×10^{-10}	1.5×10^{-14}
Cd	1.5×10^{-1}	1.1×10^{-4}	Pr	9.2	6.4×10^{-7}
Ce	6.65×10^1	1.2×10^{-6}	Pt	5×10^{-3}	
Cl	1.45×10^2	1.94×10^4	Ra	9×10^{-7}	8.9×10^{-11}
Co	2.5×10^1	2×10^{-5}	Rb	9.0×10^1	1.2×10^{-1}
Cr	1.02×10^2	3×10^{-4}	Re	7×10^{-4}	4×10^{-6}
Cs	3	3×10^{-4}	Rh	1×10^{-3}	
Cu	6.0×10^1	2.5×10^{-4}	Rn	4×10^{-13}	6×10^{-16}
Dy	5.2	9.1×10^{-7}	Ru	1×10^{-3}	7×10^{-7}
Er	3.5	8.7×10^{-7}	S	3.50×10^2	9.05×10^2
Eu	2.0	1.3×10^{-7}	Sb	2×10^{-1}	2.4×10^{-4}
F	5.85×10^2	1.3	Sc	2.2×10^1	6×10^{-7}
Fe	5.63×10^4	2×10^{-3}	Se	5×10^{-2}	2×10^{-4}
Ga	1.9×10^1	3×10^{-5}	Si	2.82×10^5	2.2
Gd	6.2	7×10^{-7}	Sm	7.05	4.5×10^{-7}
Ge	1.5	5×10^{-5}	Sn	2.3	4×10^{-6}
H	1.40×10^3	1.08×10^5	Sr	3.70×10^2	7.9
He	8×10^{-3}	7×10^{-6}	Ta	2.0	2×10^{-6}
Hf	3.0	7×10^{-6}	Tb	1.2	1.4×10^{-7}
Hg	8.5×10^{-2}	3×10^{-5}	Te	1×10^{-3}	
Ho	1.3	2.2×10^{-7}	Th	9.6	1×10^{-6}
I	4.5×10^{-1}	6×10^{-2}	Ti	5.65×10^3	1×10^{-3}
In	2.5×10^{-1}	2×10^{-2}	Tl	8.5×10^{-1}	1.9×10^{-5}
Ir	1×10^{-3}		Tm	5.2×10^{-1}	1.7×10^{-7}
K	2.09×10^4	3.99×10^2	U	2.7	3.2×10^{-3}
Kr	1×10^{-4}	2.1×10^{-4}	V	1.20×10^2	2.5×10^{-3}
La	3.9×10^1	3.4×10^{-6}	W	1.25	1×10^{-4}
Li	2.0×10^1	1.8×10^{-1}	Xe	3×10^{-5}	5×10^{-5}
Lu	8×10^{-1}	1.5×10^{-7}	Y	3.3×10^1	1.3×10^{-5}
Mg	2.33×10^4	1.29×10^3	Yb	3.2	8.2×10^{-7}
Mn	9.50×10^2	2×10^{-4}	Zn	7.0×10^1	4.9×10^{-3}
Mo	1.2	1×10^{-2}	Zr	1.65×10^2	3×10^{-5}

Quelle: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 94th Edition, Boca Raton: CRC Press

Potentiell rückgewinnbare Salze aus Solen

Chemical Formula	Name	Some Application Areas
CaCO_3	Calcium carbonate	Paper coating pigment // Filler for plastics and rubbers, special inks, paints, and sealants
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gypsum	Remediation of sodic soils // Manufacture of building products
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{OH})_2$ Slurry	Gypsum magnesium hydroxide	Waste water treatment // pH buffering // Soil conditioner for sodic soil
CaCl_2 (liquor)	Calcium chloride	Dust suppression // Road base stabilization // Sodic soil remediation // Cement/concrete stabilizer // Construction industry
KNaSO_4	Glacerite	Potassium fertilizer
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ slurry	Magnesium hydroxide	Water/waste water treatment // Environmental // Animal stock feed // Feedstock for magnesium metal production // Fire retardant & refractories // Acid neutralization
$x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	Magnesium carbonate light	Fire retardant // Feedstock for magnesium metal production // Filler for paper manufacturing, rubber, and paint
NaOH	Caustic soda	Many applications industrially // Basic feedstock for chemical processes // pH adjustment, etc.
NaCl	Halite	Food and industrial processes // Chlor-alkali production // Many industries require bulk salt supply
Na_2CO_3	Soda ash	Water treatment, chemical industry, etc.
Na_2SO_4	Thenardite	Surfactants manufacture // Detergents manufacture // Glass manufacture // Remediation of calcareous soil
NaOCl	Sodium hypochlorite	Disinfection // Chemical industries // Pool chlorine
NaClO_4	Sodium chlorate	Paper bleaching // Chemical industries

Quelle: BUREAU OF RECLAMATION (Hrsg., 2009): Treatment of Concentrate

Marktpreise der Salze

Name	Description	Weight	Price Range, \$
Calcium carbonate	(ground) dry, coarse (9–17 microns) bgs., bulk, t.l.	ton	60–66
	(ground) medium (4–9 microns) bgs., t.l.	ton	95–100
	(ground) fine (0.5 microns) 50-lb. bgs., t.l., f.o.b. works	ton	230–280
	Precipitated, tech. (0.5 microns) 50-lb. bgs., t.l., f.o.b., Adams, MA	ton	264–350
	Ultrafine (0.05–0.5 microns) 50-lb. bgs., f.o.b., works	lb.	0.43– 6.2
	Surface-treated, tech. 50-lb. bgs., f.o.b., Adams, MA	lb.	0.205
Calcium chloride	Conc. Reg. 77–80%, flake, bulk, c.l., works	ton	200
	Conc. Reg. 77–80%, flake, 50-lb. bgs., paper, plastic, works	ton	250–280
	Anhyd. 94–97%, flake or pellet, bulk, c.l., works	ton	275
	Anhyd. 94–97%, flake or pellet, 50-lb. bgs., c.l., works	ton	346–354
	Anhyd. 94–97%, flake or pellet, 50-lb. bgs., works	lb.	0.35
	Liq. 35% basis t.c., t.t.	ton	132–153
	Liq. 45% basis, t.c., t.t.	ton	160–175
Magnesium hydroxide	Slurry, technical, dms, t.l., l.t.l., f.o.b.	dry ton	238–250
	Powder, technical dms., bags, t.l., f.o.b.	lb.	0.45
Sodium carbonate	Dense, 58% Na ₂ O 100-lb. paper bgs., c.l., works, f.o.b.	ton	152–159
	Dense 58% Na ₂ O, bulk works, f.o.b.	ton	127–135
	Light, 58% Na ₂ O 100-lb. paper bgs., c.l., works, f.o.b.	ton	188–215
	Light, 58% Na ₂ O bulk, works, f.o.b.	ton	176
Sodium sulfate	East bulk, c.l., works, frt. Equald.	metric ton	115–130
	Gulf bulk, c.l., works, frt. Equald.	metric ton	110–135
anhyd.	anhydrous		
bgs.	bags		
c.l.	carload		
conc.	concentrate		
equald.	equalized		
f.o.b.	free on board		
frt.	freight		
lb.	pound		
liq.	liquid		
tech.	technical		
t.c.	tank car		
t.l.	truck load		
t.t.	tank truck		
l.t.l.	less than truck load		

Quelle: BUREAU OF RECLAMATION (Hrsg., 2009): Treatment of Concentrate

Anschaffungs- und Betriebskosten einer klassischen ZLD-Anlage

Anschaffungskosten:

	Cost
MTE Capital Cost (1 mgd), \$	17,698,000
FCC Capital Cost (0.05 mgd), \$	2,864,000
Total Capital Cost for Conventional ZLD, \$	20,562,000

(Anschaffungskosten für eine 1 mgd-Anlage bereitgestellt von Ionics)

Betriebskosten:

Component	MTE O&M Cost, \$/year	FCC O&M Cost, \$/year	Conventional ZLD O&M Cost, \$/year
Power	\$4,000,000	\$243,000	\$4,243,000
Parts	\$885,000	\$144,000	\$1,029,000
Chemicals	\$250,000	\$15,000	\$265,000
Maintenance	\$531,000	\$86,000	\$617,000
Labor	\$180,000		\$180,000
Total O&M Cost, \$/year	\$5,846,000	\$488,000	\$6,334,000

Quelle: BUREAU OF RECLAMATION (Hrsg., 2009): Brine-Concentrate Treatment and Disposal Options Report

Kostenvergleich der Prozessoptionen

Performance or Economic Metric	Option A	Option B	Option C
First Stage			
Recovery	45%	80%	90%
Brine Discharge (ppm)	45,000	80,000	150,000
Electrical Energy (kWhe/m3)	5	5	8
Energy Cost (\$/m3 S1 input)	\$0.5	\$0.5	\$0.8
Operating Cost (\$/m3 S1 input)	\$0.1	\$0.3	\$0.1
Capital Cost (\$/m3 S1 input)	\$1.0	\$1.5	\$0.5
Sub-Total Cost (\$/m3 S1 input)	\$1.6	\$2.3	\$1.4
Second stage			
Inflow (% of plant input)	55%	20%	10%
Electrical Energy (kWhe/m3)	40	25	40
Energy Cost (kWhe/m3 S2 input)	\$4.0	\$2.5	\$4.0
Operating Cost (\$/m3 S2 input)	\$2.0	\$2.0	\$1.0
Capital Cost (\$/m3 S2 input)	\$20.0	\$20.0	\$6.0
Sub-Total Cost (\$/m3 S2 input)	\$26.0	\$24.5	\$11.0
Energy Cost (kWhe/m3 S1 input)	\$2.2	\$0.5	\$0.4
Operating Cost (\$/m3 S1 input)	\$1.1	\$0.4	\$0.1
Capital Cost (\$/m3 S1 input)	\$11.0	\$4.0	\$0.6
Sub-Total Cost (\$/m3 S1 input)	\$14.3	\$4.9	\$1.1
Total Cost (\$/m3 S1 input)	\$15.9	\$7.2	\$2.5

Option A: First stage RO without chemical softening followed by a second stage concentrator-crystallizer

Option B: First stage chemical precipitation softening and RO; second stage concentrator-crystallizer

Option C: First stage HC-EDR followed by a second stage SaltMaker

(Alle Beträge in US\$)

Quelle: SPARROW, MAN, ZOSHI, 2012, S.658

EFC Salzproduktion und Energieverbrauch

Sole 1:

Crystallizer 1 (operating at -10°C)		
Cooling Duty [kW]	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O produced [kg/hr]	Ice produced [kg/hr]
525	104	4000
Crystallizer 2 (operating at -23°C)		
Cooling Duty [kW]	NaCl·2H ₂ O produced [kg/hr]	Ice produced [kg/hr]
10	25	88

Crystallizer 1 (operating at -10°C)			
Cooling Duty [kW]	Compressor Duty	Cost/day [R/day]	Cost/m ³ of brine[R/m ³]
525	250	R 2750	R 27.50
Crystallizer 2 (operating at -23°C)			
Cooling Duty [kW]	Compressor Duty	Cost/day [R/day]	Cost/m ³ of brine [R/m ³]
10	4.60	R 50.30	R 0.50
Total operating cost for 100 m ³ Brine 1		R 2800/day	R 28.00/m ³

Sole 2:

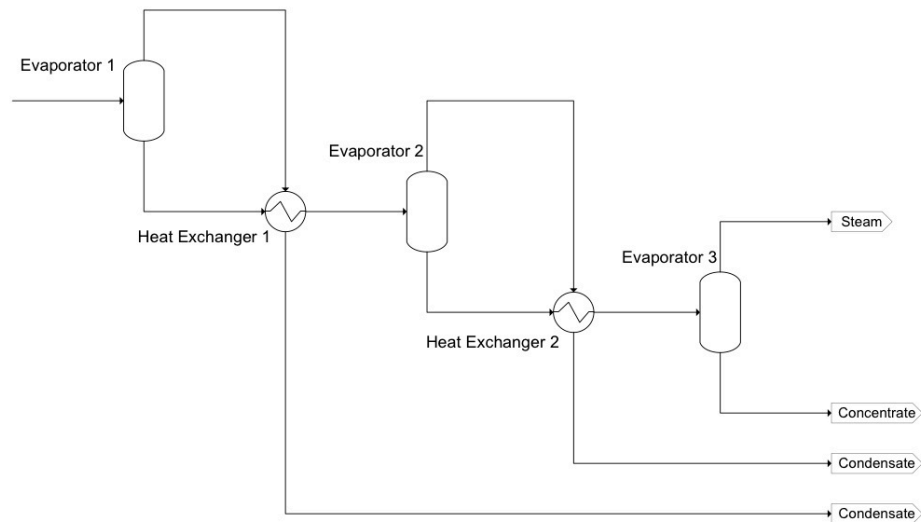
Crystallizer 1 (operating at -16°C)		
Cooling Duty [kW]	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O produced [kg/hr]	Ice produced [kg/hr]
350	522	1398
Crystallizer 2 (operating at -23°C)		
Cooling Duty [kW]	NaCl·2H ₂ O produced [kg/hr]	Ice produced [kg/hr]
206	897	1885

Crystallizer 1 (operating at -16°C)			
Cooling Duty [kW]	Compressor Duty	Cost/day [R/day]	Cost/m ³ of brine[R/m ³]
350	166	R 1830	R 18.30
Crystallizer 2 (operating at -23°C)			
Cooling Duty [kW]	Compressor Duty	Cost/day [R/day]	Cost/m ³ of brine [R/m ³]
206	97.5	R 1080	R 10.80
Total operating cost for 100 m ³ Brine 2		R 2910/day	R 29.10/m ³

(Die Kostenberechnung basiert auf Energiekosten in Höhe von 0,46 Südafrikanischen Rand pro Kilowattstunde)

Quelle: LEWIS A.; NATHOO J.; REDDY T.; RANDALL D.; ZIBI L.; JIVANJI R. (2010): Novel technology for recovery of water and solid salts from hypersaline brines: Eutectic Freeze Crystallization, Kapstadt: University of Cape Town

Dreistufige Verdampfungskristallisation



Sole 1:

Evaporative Crystallization				
	Heating Duty [kW]	Steam (water) produced [kg/hr]	Salt produced [kg/hr]	
			NaCl	NaSO ₄
Evaporator 1	1230	1380		
Evaporator 2	871	1400		
Evaporator 3	846	1320	0.54	43.8

Evaporative Crystallizer		
Heating Duty [kW]	Cost/day [R/day]	Cost/m ³ [R/m ³ of brine]
1230	R 13 200	R 132

Sole 2:

Evaporative Crystallization				
	Heating Duty [kW]	Steam (water) produced [kg/hr]	Salt Produced [kg/hr]	
			NaCl	NaSO ₄
Evaporator 1	1168	1306		
Evaporator 2	826	1310		
Evaporator 3	670	1060	460	217

Evaporative Crystallizer (operating at 112°C)		
Heating Duty [kW]	Cost/day [R/day]	Cost/m ³ [R/m ³ of brine]
1168	R 12 600	R 126

Quelle: LEWIS A.; NATHOO J.; REDDY T.; RANDALL D.; ZIBI L.; JIVANJI R. (2010): Novel technology for recovery of water and solid salts from hypersaline brines: Eutectic Freeze Crystallization, Kapstadt: University of Cape Town

Anschaffungskosten EFC

EFC: Sole 1

Unit	Description	Calculated Cost
Scraped cooled wall crystallizer # 1 operating at -5°C	Cooling surface area per unit = 32 m ² Cooling capacity per unit = 160 kW Number of units required = 3.15	R 2 962 969
Scraped cooled wall crystallizer # 1 operating at -23°C	Cooling surface area per unit = 32 m ² Cooling capacity per unit = 160 kW Number of units required = 0.12	R 54 225
Wash column # 1	Diameter = 715 mm	854 950
Wash column # 2	Diameter = 152 mm	R 299 586
Belt filter # 1	Salt flow rate = 0.19 m ³ /hr	R 121 435
Belt filter # 2	Salt flow rate = 0.048 m ³ /hr	R 30 359
Cooling equipment crystallizer # 1	Cooling duty = 504 kW	R 1 946 796
Cooling equipment crystallizer # 2	Cooling duty = 19.3 kW	R 53 155
Ancillaries	5% of equipment cost	R 316 174
Total equipment cost		R 6 639 648

EFC: Sole 2

Unit	Description	Calculated Cost
Scraped cooled wall crystallizer # 1 operating at -5°C	Cooling surface area per unit = 32 m ² Cooling capacity per unit = 160 kW Number of units required = 2.18	R 1 975 313
Scraped cooled wall crystallizer # 1 operating at -23°C	Cooling surface area per unit = 32 m ² Cooling capacity per unit = 160 kW Number of units required = 1.53	R 1 162 613
Wash column # 1	Diameter = 400 mm	R 640 220
Wash column # 2	Diameter = 545 mm	R 695 064
Belt filter # 1	Salt flow rate = 2.838 m ³ /hr	R 605 576
Belt filter # 2	Salt flow rate = 1.419 m ³ /hr	R 302 788
Cooling equipment crystallizer # 1	Cooling duty = 345 kW	R 1 351 569
Cooling equipment crystallizer # 2	Cooling duty = 245 kW	R 838 798
Ancillaries	5% of equipment cost	R 378 597
Total equipment cost		R 7 950 538

Quelle: LEWIS A.; NATHOO J.; REDDY T.; RANDALL D.; ZIBI L.; JIVANJI R. (2010): Novel technology for recovery of water and solid salts from hypersaline brines: Eutectic Freeze Crystallization, Kapstadt: University of Cape Town

Anschaffungskosten Verdampfungskristallisation

Verdampfungskristallisation: Sole 1

Unit	Description	Calculated Cost
Forced circulation crystallizer	Heating duty = 1230 kW	R 1 301 099
	Heating duty = 870 kW	R 1 021 034
	Heating duty = 845 kW	R 1 000 407
Plate evaporator	Heating duty = 1230 kW	R 360 692
	Heating duty = 870 kW	R 301 256
	Heating duty = 845 kW	R 296 723
Plate condenser	Heating duty = 615 kW	R 251 537
	Heating duty = 435 kW	R 210 088
	Heating duty = 422.5 kW	R 206 926
Ancillaries	5% of equipment cost	R 247 488
Total equipment cost		R 5 197 251

Verdampfungskristallisation: Sole 2

Unit	Description	Calculated Cost
Forced circulation crystallizer	Heating duty = 1167 kW	R 1 254 084
	Heating duty = 825 kW	R 983 772
	Heating duty = 669 kW	R 849 523
Plate evaporator	Heating duty = 1167 kW	R 350 964
	Heating duty = 825 kW	R 293 050
	Heating duty = 669 kW	R 262 789
Plate condenser	Heating duty = 583.5 kW	R 244 753
	Heating duty = 412.5 kW	R 204 365
	Heating duty = 334.5 kW	R 183 262
Ancillaries	5% of equipment cost	R 231 328
Total equipment cost		R 4 857 890

Quelle: LEWIS A.; NATHOO J.; REDDY T.; RANDALL D.; ZIBI L.; JIVANJI R. (2010): Novel technology for recovery of water and solid salts from hypersaline brines: Eutectic Freeze Crystallization, Kapstadt: University of Cape Town

VACUDEST – Vergleich zur Abwasserentsorgung

Kostenart	VACUDEST Verfahren	Entsorgung
Zinsen für Kapitalaufnahme	6.000 €/Jahr	
Betriebskosten (Elektrizität, Verbrauchsmaterial, Bedienungsaufwand, Ersatz- und Verschleißteile)	40.000 €/Jahr	
Frischwasser	600 €/Jahr	9.000 €/Jahr
Entsorgung Altemulsion / Verdampfungsrückstand	12.000 €/Jahr	150.000 €/Jahr
Summe	58.600 €/Jahr	159.000 €/Jahr
Jährliche Einsparung	100.400 €/Jahr	
Return on Investment (ROI)	1,9 Jahre	

Bei diesem Referenzkunden werden jährlich 3.000 m³ verbrauchte Kühlschmierstoffemulsionen aufbereitet.

Kostenart	VACUDEST Verfahren	Chemisch-physikalische Aufbereitung
Zinsen für Kapitalaufnahme	10.000 €/Jahr	6.000 €/Jahr
Betriebskosten (Elektrizität, Verbrauchsmaterial, Bedienungsaufwand, Ersatz- und Verschleißteile)	72.000 €/Jahr	144.000 €/Jahr
Frischwasser	1.200 €/Jahr	18.000 €/Jahr
Entsorgung Filterkuchen / Verdampfungsrückstand	30.000 €/Jahr	36.000 €/Jahr
Summe	113.200 €/Jahr	204.000 €/Jahr
Jährliche Einsparung	90.800 €/Jahr	
Return on Investment (ROI)	2,6 Jahre	

Bei diesem Referenzkunden werden jährlich 5.000 m³ industrielle Mischabwässer aus Galvanik- und Teilereinigungsprozessen sowie verbrauchte Kühlschmierstoffemulsionen aufbereitet.



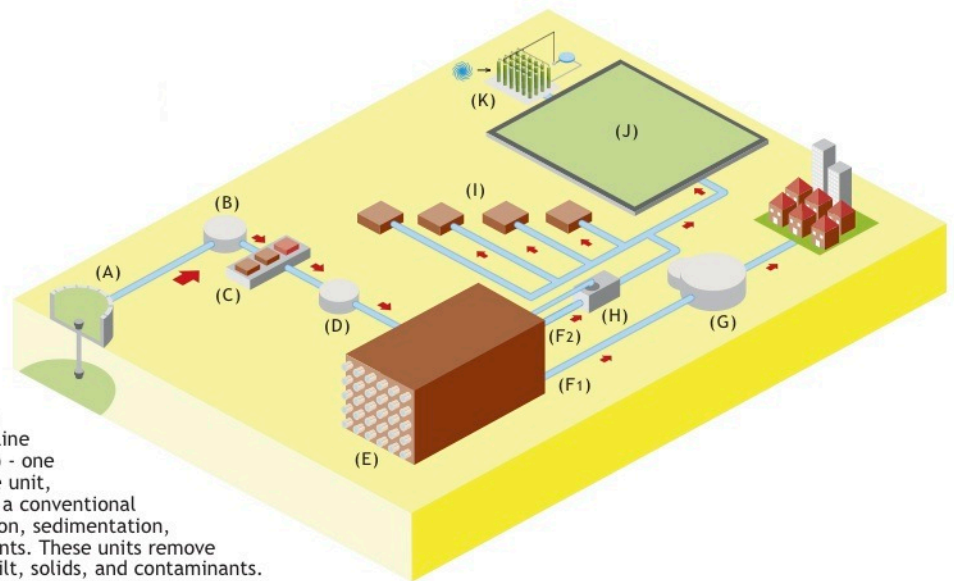
Quelle: H2O GmbH (2014):

<http://www.vakuumverdampfer-h2o.de/de/produkte/abwasserentsorgung/vergleich-zur-abwasserentsorgung>

<http://www.vakuumverdampfer-h2o.de/de/produkte/abwasserentsorgung/vergleich-zu-alternativen-aufbereitungsmethoden>

Zugriff: 14. Januar 2014

Wind Aided Intensified eVaporation

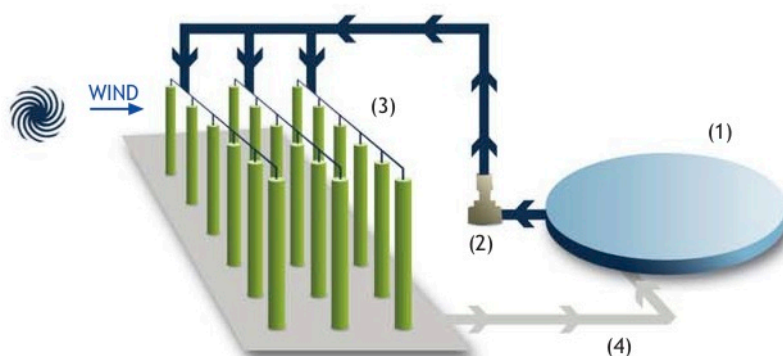


- Water collects in an intake well (A) and then is pumped (B) into a pipeline that feeds to pretreatment unit (C) - one of three: ultra-filtration membrane unit, microfiltration membrane unit and a conventional treatment unit that uses clarification, sedimentation, and filtration to remove contaminants. These units remove particles suspended in the water: silt, solids, and contaminants.
- The water produced from the pretreatment units (the "filtrate") is pumped to a holding tank (D) and from there to the Reverse Osmosis (RO) unit (E).
- The RO process produces two streams of water: the "product water" (F1), cleaned of impurities and salts, and the "concentrate" or "brine" (F2), which is the wastewater from the process.
- The product water is pumped into holding tanks (G). Where it would be further treated to ensure good taste and then pumped to homes and businesses.
- A new designed* Electro-dialysis unit (H) is used for further treatment of the concentrate achieving an eight-fold reduction of the RO brine together with a significant increase of product water.
- For further treatment of the concentrate there are several means of disposal (I) that are practiced worldwide. These include: surface water discharge, front end of sewage treatment plants, deep well injection and land applications.

These methods raise practical environmental concerns and are subject to stringent regulation.

- Evaporation pond (J) is restricted to arid climatic conditions with steady and relatively rapid evaporation rates. This disposal method is land intensive and is also subject to stringent regulation in recent years.
- WAIV (K) is a novel method for evaporating liquid effluent. The device uses the driving power of the wind, which drives away excess humidity from wetted surfaces to intensify the evaporation process by a magnitude of 15-20 times more than evaporation pond with a drastically reduced footprint. Such a reduction in area leads to an inherently reduced interface with the environment.
- The integrated system of ED and WAIV leads to a very high recovery of the plant liquid waste.

* Under Development.



- (1) Pond from which WAIV is fed
- (2) A pump lifts water to perforated pipe which distributes water to wetted surfaces
- (3) Wetted surfaces from which water evaporates
- (4) Excess water is returned to the pond

* Israel Patent No. 147002
U.S Patent No. 7166188

Quelle: LESICO

Literaturverzeichnis

- ABWAG: Abwasserabgabengesetz, vom 18. Januar 2005, zuletzt geändert am 11. August 2010
- ACHTERBERG PROF. DR. E. (2013): Raw Materials in the Ocean, Essen: DME-Seminar: Zero Liquid Discharge (ZLD)
- AHMED M.; ARAKEL A.; HOEY D.; COLEMAN M. (2001): Integrated power, water and salt generation: a discussion paper, In: Desalination 134, S.37-45
- ALBERTS B.; JOHNSON A.; LEWIS J.; RAFF M.; ROBERTS K.; WALTER P. (2011): Molekularbiologie der Zelle, Weinheim: WILEY-VCH Verlag
- AQUA-SIMON (Hrsg.; 2011): HybrideICE, Waste brine stream treatment, Revolutionizing the water treatment industry
- AQUA-SIMON (2014):
<http://aqua-simon.com/wastewater-solutions/eco-mereTM.html>
Zugriff: 18. Januar 2014
- AQUATECH (kein Datum):
<http://www.aquatech.com/technologies/zero-liquid-discharge.aspx>
Zugriff: 15. Dezember 2013
- AQUATECH (Hrsg.; 2000): HERO™, High Efficiency Reverse Osmosis
- ARUP (Hrsg., 2011): Carocell Solar Desalination – Zero Liquid Discharge; Evaluation of Carocell units for ZLD - Summary Report
- Asana-GmbH (19. September 2011):
<http://www.asana-gmbh.de/blog/meerwasserentsalzung-spanien-vorreiter-europas/>
Zugriff: 31. Dezember 2013
- BERGMANN W. (2008): Werkstofftechnik 1, München: Carl Hanser Verlag
- BROWN T. L.; LEMAY H. E.; BURSTEN B. E. (2011): Chemie Studieren kompakt, München: Pearson Verlag
- BUREAU OF RECLAMATION (Hrsg., 2009): Brine-Concentrate Treatment and Disposal Options Report
- BUREAU OF RECLAMATION (Hrsg., 2010): Electrodialysis (ED) and Electrodialysis Reversal (EDR)
- CHINAWATERRISK (12. Januar 2012):
<http://chinawaterrisk.org/resources/analysis-reviews/zero-liquid-discharge-a-real-solution/>
Zugriff: 11. Januar 2014
- DESALINATION (2013):
http://www.desalination.biz/news/news_story.asp?id=7294
Zugriff: 19. Januar 2014
- EFC (2012 [1]):
<http://www.efc.nl/the-efc-process/>
Zugriff: 18. Januar 2014
- EFC (2012 [2]):
<http://www.efc.nl/fields-of-application/>
Zugriff: 25. Dezember 2013

- ENCON (kein Datum):
<http://www.evaporator.com/mvc-capacities>
 Zugriff: 05. Januar 2014
- F CUBED (Hrsg., kein Datum): F Cubed fact sheet: company & product information
- FEILE PROF. DR. R. (2011): Physik4BI 2011, Darmstadt: TU Darmstadt, Institut für Festkörperphysik
- FERNÁNDEZ-TORRES M. J.; RUIZ-BEVIÁ F.; RODRÍGUEZ-PASCAL M.; VON BLOTTNITZ H. (2012): Teaching a new technology, eutectic freeze crystallisation, by means of a solved problem, In: Education for chemical engineers 7, e163–e168
- FUMATECH (kein Datum):
<http://www.fumatech.com/Startseite/Membrantechnologie/Membranverfahren/Umkehrosmose>,
 Zugriff: 08. November 2013
- GABELICH C. J.; WILLIAMS M. D.; RAHARDIANTO A.; FRANKLIN J. C.; COHEN Y. (2007): High-recovery reverse osmosis desalination using intermediate chemical demineralization, In: Journal of Membrane Science 301, S.131–141
- GE WATER & PROCESS TECHNOLOGIES (Hrsg., 2010): OUC Brine Treatment Plant Tour, Orlando Utilities Commission – Stanton Energy Center Brine Treatment Plant
- GE POWER & WATER (Hrsg., 2010 [1]): Modular Ultrapure Water Plant, Flexible, Pre-Engineered, Proven Designs
- GE POWER & WATER (Hrsg., 2010 [2]): Modular Ultrapure Water Plant, Design and performance for quality, reliability & sustainability
- GE POWER & WATER (Hrsg., 2011): Reducing Wastewater to Dryness: Zero Liquid Discharge Case Studies at New Power Plants
- GE POWER & WATER (Hrsg., 2012): GE's AquaSel*, A non-thermal brine concentrator (NTBC) for high water recovery
- GE POWER & WATER (Hrsg., 2013 [1]): Pure Products
<http://www.gewater.com/products/pure-product-concentrators-crystallizers.html>,
 Zugriff: 03. November 2013
- GE POWER & WATER (Hrsg., 2013 [2]): GE's AquaSel* System, A Non-Thermal Brine Concentrator (NTBC) – design and performance to meet sustainability targets
- GEA (kein Datum):
<http://www.gea.com/de/index.html>
 Zugriff: 19. Dezember 2013
- GEA (2013): GEA Process Engineering, GEA Messo PT, Essen: DME-Seminar: Zero Liquid Discharge (ZLD)
- GEBHARD K.; NIKOLAUS K.; RIPPERGER S. (2012): Die Vorbehandlung von Rohwasser zur Umkehrosmose Teil 3: Verfahren zur chemischen und physikalischen Vorbehandlung, In: F & S Filtrieren und Separieren, 26. Jg. (2012); Heft 3, S.169, Rödermark: VDL-Verlag GmbH
- GNIELINSKI V.; MERSMANN A.; THURNER F. (1993): Verdampfung, Kristallisation, Trocknung, Braunschweig/Wiesbaden: Vieweg Verlag

- GREENLEE L. F.; TESTA F.; LAWLER D. F.; FREEMAN B. D.; MOULIN P. (2010): The effect of antiscalant addition on calcium carbonate precipitation for a simplified synthetic brakish water reverse osmosis concentrate, In: Water Research 44, S.2957-2969
- HARDER B. (1990): Einführung in die physikalische Chemie, Essen: Westarp Verlag
- HERING E.; MARTIN R.; STOHRER M. (2007): Physik für Ingenieure, Heidelberg: Springer Verlag
- HERWIG H. (2000): Wärmeübertragung von A-Z, Heidelberg: Springer Verlag
- HILBRANS H.; HÜBNER K.; KRÜGER O. (2008): Werkstoffkunde, Heidelberg: Springer Verlag
- HOFMANN GÜNTER (2004): Kristallisation in der industriellen Praxis, Weinheim: WILEY-VCH Verlag
- ICL (kein Datum): Israel Chemicals LTD.
<http://www.icl-group.com/abouticl/corporateprofile/Pages/default.aspx>
 Zugriff: 04. Januar 2014
- IDA (kein Datum): International Desalination Association
<http://www.idadesal.org/desalination-101/desalination-by-the-numbers/>,
 Zugriff: 16. November 2013
- KATCHALSKY A. (1971): Polyelectrolytes. In: Pure Applied Science 26, S.327-373
- KOPERNIK (kein Datum): Kopernik
<http://kopernik.info/technology/carocell-3000-water-purifier>,
 Zugriff: 19. November 2013
- KOSCHIKOWSKI J. (2011): Entwicklung von energieautark arbeitenden Wasserentsalzungsanlagen auf Basisder Membrandestillation, Stuttgart: Fraunhofer Verlag
- KREMER B. P.; BANNWARTH H. (2011): Einführung in die Laborpraxis, Basiskompetenzen für Laborneulinge, Heidelberg: Springer Verlag
- KUCHLING H. (2007): Taschenbuch der Physik, München: Hanser Verlag
- KURZWEIL P.; SCHEIPERS P. (2012): Chemie, Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente, Wiesbaden: Vieweg + Teubner Verlag
- LENNTECH (kein Datum): Lenntech Water Treatment Solutions
<http://www.lenntech.de/prozesse/entsalzung/vorbehandlung/vorbehandlung.htm>,
 Zugriff: 26. November 2013
- LEWIS A. E.; NATHOO J.; THOMSON K.; KRAMER H. J.; WITKAMP G. J.; REDDY S. T.; RANDALL D. G. (2010 [1]): Design of Eutectic Freeze Crystallization process for multicomponent waste water stream, In: Chemical Engineering Research and Design 88, S.1290-1296
- LEWIS A.; NATHOO J.; REDDY T.; RANDALL D.; ZIBI L.; JIVANJI R. (2010 [2]): Novel technology for recovery of water and solid salts from hypersaline brines: Eutectic Freeze Crystallization, Kapstadt: University of Cape Town
- LINDNER H. (2010): Physik für Ingenieure, München: Hanser Verlag
- MASTERTON W. L.; HURLEY C. N. (2009): Chemistry Principles and Reactions, Belmont: Brooks/Cole

- MELIN T.; RAUTENBACH R. (2004): Membranverfahren Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, Heidelberg: Springer Verlag
- MERKER G. (1987): Konvektive Wärmeübertragung, Heidelberg: Springer Verlag
- MESCHDE D. (2006): Gerthsen Physik, Heidelberg: Springer Verlag
- MTOMBENI T.; ZVINOWANDA C. M.; MAREE J. P.; OOSTHUIZEN F. S.; LOUW W. J. (2010): Brine Treatment using freeze desalination, Pretoria: Tshwane University of Technology
- MÜLLER H. C. (2009): Dissertation: Theoretische und praktische Untersuchung einer mehrstufigen solarthermischen Kleinanlage zur Meer- und Brackwasserentsalzung, Aachen: RWTH Aachen
- MÜLLER I. (2001): Grundzüge der Thermodynamik, Heidelberg: Springer Verlag
- MÜLLER-HOLST H. (2002): Dissertation: Mehrfacheffekt-Feuchtluftdestillation bei Umgebungsdruck-Verfahrensoptimierung und Anwendungen, Berlin: Technische Universität Berlin
- NELSON D. L.; COX M. M. (2009): Lehninger Biochemie, Heidelberg: Springer Verlag
- OKRUSCH M.; MATTHES S. (2010): Mineralogie, Heidelberg: Springer Verlag
- RAHARDIANTO A.; GAO J.; GABELICH C. J.; WILLIAMS M. D.; COHEN Y. (2007): High recovery membrane desalting of low-salinity brackish water: Integration of accelerated precipitation softening with membrane RO, In: Journal of Membrane Science 289, S.123-137
- RIEDEL E.; MEYER H. J. (2013): Allgemeine und Anorganische Chemie, Berlin: De Gruyter Verlag
- RÖMPP (kein Datum):
<https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-15-00996>
 Zugriff: 07.11.2013
- SALTTECH [1] (kein Datum):
<http://www.salttech.nl/technology/dyvarzld.php>
 Zugriff: 19. Januar 2014
- SALTTECH [2] (kein Datum):
<http://www.salttech.nl/technology/dyvar.php>
 Zugriff: 19. Januar 2014
- SCHMIDT V. M. (2003): Elektrochemische Verfahrenstechnik, Weinheim: WILEY-VCH Verlag
- SEMBCORP (kein Datum):
<http://www.sembcorp.com/en/about.aspx>
 Zugriff: 16. Januar 2014
- SETHI S.; WALKER S.; DREWES J.; XU P. (2006): Existing & Emerging Concentrate Minimization & Disposal Practices for Membrane Systems, In: Florida Water Resources Journal, June 2006, S.38-48
- SHAW W. A. (2011): Fundamentals of Zero Liquid Discharge System Design, In: Powermag, 10/01, S.56-63
- SPARROW B.; MAN M.; ZOSHI J. (2012): Novel salt extractor for salt removal from mine water and calcium sulfate removal on the International Space Station, In: Annual Conference 2012, S.651-659, Hrsg.: International Mine Water Association

- STEPHAN P.; SCHABER K.; STEPHAN K.; MAYINGER F. (2009): Thermodynamik Band 1: Einstoffsysteme, Heidelberg: Springer Verlag
- STIFTUNG WELTBEVÖLKERUNG (Hrsg., 2013): Info Weltbevölkerung, Entwicklung und Projektion
- STRAVISI F. (1986): Standard computations of physical seawater properties, Trieste: University of Trieste, Faculty of Sciences
- TAPROGGE (kein Datum):
<http://www.taprogge.de/de/produkte-und-dienstleistungen/in-ta-ctR/rohrreinigung/index.htm>
Zugriff: 10. Dezember 2013
- TERRAWATER [1] (kein Datum):
http://www.terrawater.de/index.php?option=com_content&view=article&id=8&Itemid=4&lang=de
Zugriff: 10. Dezember 2013
- TERRAWATER [2] (kein Datum):
http://www.terrawater.de/index.php?option=com_content&view=article&id=8&Itemid=4&lang=de
Zugriff: 10. Dezember 2013
- TERRAWATER [3] (kein Datum):
http://www.terrawater.de/index.php?option=com_content&view=article&id=44%3Anear-zero-liquid-discharge&catid=6%3Anews&Itemid=7&lang=en
Zugriff: 10. Dezember 2013
- TERRAWATER [4] (kein Datum):
http://www.terrawater.de/index.php?option=com_content&view=article&id=78%3Asalt-production-started&catid=6%3Anews&Itemid=7&lang=de
Zugriff: 10. Dezember 2013
- THE TELEGRAPH (14. März 2012):
<http://www.telegraph.co.uk/earth/earthnews/9141282/Drought-first-desalination-opens-in-mainland-Britain-as-water-bosses-warn-of-price-rises.html>
Zugriff: 31. Dezember 2013
- UN (Hrsg., 2013): World Population Prospects, The 2012 Revision, Key Findings and Advance Tables
- UNESCO (März 2012):
http://www.unesco.de/weltwasserbericht4_kernaussagen.html
Zugriff: 31. Dezember 2013
- UNESCO (Hrsg., 1981): Tenth report of the joint panel on oceanographic tables and standards, In: UNESCO technical papers in marine science 36, Paris: United Nations Educational Scientific and Cultural Organization
- UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (Hrsg., 2007): 2006 Minerals Yearbook
- URBAN PROF. DIPL.-ING. DR. NAT. TECHN. W. (2012): Skript zu den Vorlesungen Grundlagen der Wasserver- und entsorgung (Teil 1) (B.Sc.) Wassergüte und Wasserversorgungstechnik (WV A1) (B.Sc.) Wasserversorgung I (A) (Diplom), Darmstadt: TU Darmstadt, Institut IWAR
- U.S. Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy (Hrsg., 2004): Saving Energy, Water, and Money with Efficient Water Treatment Technologies
- VEOLIA WATER (Hrsg., 2010): Veolia Handbuch Wasser, Essen: Vulkan-Verlag

WATER DESALINATION REPORT (Hrsg., 2012): Cola RO system goes ZLD, In: Water Desalination Report
48

WATER ENVIRONMENT RESEARCH FOUNDATION (Hrsg., 2012): Demonstration of Membrane Zero Liquid Discharge for Drinking Water Systems: A Literature Review

WENZEL M. (2013): Membrane Distillation concentrates and separates Brine, Essen: DME-Seminar: Zero Liquid Discharge (ZLD)

WETSUS (kein Datum):
<http://www.wetsus.nl/research/research-themes/eutectic-freeze-crystallization>
Zugriff: 25. Dezember 2013

WHG: Wasserhaushaltsgesetz, vom 31. Juli 2009, zuletzt geändert am 07. August 2013

WILHELM S. (2008): Wasseraufbereitung, Heidelberg: Springer Verlag